

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY

جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTEUR D'ETAT

**ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE
NOUVEAUX MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES
PAR COMBUSTION**

Option : Matériaux

Par

Nasr-Eddine CHAKRI

Directeur de Thèse :

Mohamed GUERIOUNE Professeur Université Badji-Mokhtar Annaba

Devant le jury :

Présidente :

M^{me} HAJOUB Zahia.

Prof. Université Badji-Mokhtar Annaba

Examineurs :

M^R MOSBAH Mohamed Fayçal

Prof. Université Mentouri Constantine

M^R AMARA Abdelaziz

M. C. Université B-Mokhtar Annaba

M^R BENDJEMIL Badis

M. C. Université de Guelma

Année 2007

DEDICACE

*Pour ma défunte Mère,
ALLAH, YA KARIM, bi rahmatik, que son
âme repose en paix, dans le paradis. ALLAH,
EL KARIM, que ce travaille lui sera
communiquer par votre savoir avec tendresse.
D'un fils lui reconnaissant ses efforts de
l'initier la patience.
A mon très cher père.
A mes frères
A mes sœurs
A tous mes neveux
A toutes mes nièces
A ma chère épouse
A mes enfants*

Merci Allah.

N.E.C 2007

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au laboratoire de Recherche L.E.R.E.C (laboratoire de Recherche des Etats condensés), sous la direction de Monsieur le professeur Mohamed GUERIOUNE qui a suivi pas à pas le déroulement de ce travail. Je suis heureux de lui témoigner ici mon attachement et ma reconnaissance pour l'efficacité et la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé ce travail. Il a toujours su proposer les choix techniques et scientifiques adaptés à la résolution des problèmes que j'ai rencontrés au cours de ce travail. Il m'a fait profiter avec enthousiasme de son expérience. Il m'a initié aux techniques et m'a aidé pour la rédaction et la correction de cette thèse. Sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et sa compétence m'ont apporté un encadrement déterminant dans toutes les phases de ce travail. Je l'en remercie sincèrement. J'ai été très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude et de ma très grande et aimable amitié.

Je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à la directrice du laboratoire des Semi-conducteurs (LCS) et

*Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion
Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI*

membre à l'académie des sciences de New-York Madame DOGHMANE née Zahia HAJOUB Professeur au département de physique de l'université Badji-Mokhtar de Annaba, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Mohamed Fayçal MOSBAH Professeur au département de physique de l'université Mentouri de Constantine pour l'honneur d'accepter d'être présent dans ce Jury.

Je suis très honoré par la présence dans le jury de Monsieur Abdelaziz AMARA Maître de conférence au département de physique de l'université Badji-Mokhtar de Annaba.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Badis BENDJEMIL Maître de conférence au département de mécanique de l'université de Guelma d'avoir accepté d'être présent parmi ce jury.

J'exprime pour une seconde fois ma profonde gratitude pour leur collaboration très efficace ainsi que l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

J'exprime mes remerciements à tous ceux qui ont participé aux orientations de cette thèse particulièrement, Mrs Professeur Abdelaziz DOGHMANE du laboratoire des Semi-conducteurs (LCS) et Mr Abdelaziz DRICI du laboratoire L'EREC sans oublier, ceux dont je n'ai pas cités.

Tous ceux qui ont travaillé et collaborer en pédagogie durant ces dernières années universitaires pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé.

Mes remerciements vont également à certains agents et aux personnels administratifs de l'université, la Faculté, le département de physique pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé.

Enfin, un très grand merci à toute ma famille particulièrement mon épouse qui a tant absorbé mes inquiétudes depuis le jour qu'elle s'est associée à moi, pour sa patience, ses encouragements et pour les sacrifices auxquels elle a consenti pendant ces années de recherche pour prendre soin de mes enfants ainsi qu'à tous les proches.

خلاصة

وجود شدات تيار عالية حرجة للمواد الفائقة الناقلية في درجة حرارة عالية (HTC) يمكن إرجاعها إلى العيوب البنيوية لفراغات و الشقوق الدقيقة تؤثر على التيار الفعال. خواص المواد تكون أفضل عندما نتقن الطرق المستعملة لتحضيرها. أيضا ؛ كل مرحلة من مراحل التحضير تؤثر في خواص المواد النهائية. هدفنا هو دراسة منهاج تحضير و تقييم البنية الدقيقة للعينات أثناء التحضير و التكلس .

و قد خصصنا الجهد اللازم أثناء مراحل الخلط و السحق, المساحيق حضرت بطريقة التفاعل الصلب من المواد الأولية Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$ و CuO (99.9 %), و التي مُزجت بنسب ملائمة (Stoichiométrie) $BiSrCaCuO: 2212$ (المعروفة بـ Bi-2212, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$). العديد من التقنيات خلط-سحق استعملت. في عملنا هذا, و من منظور الكشف, يتركز على البنية الدقيقة للمصفوفة $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ و تطورها أثناء المعالجة الحرارية. تحضير العينات نتطرق إليه في المحور الثالث. الدراسة باستعمال بتحليل طريقة مقياس التمدد استعملت للتعلم في فهم آليات التأخر أثناء التحضير. البنية المجهرية للعينات المحضرة كشف عنها لتحديد توزيع الفراغات و الكثافة الظاهرية. الفراغات المفتوحة قيست بمقياس الفراغات الزئبقية.

لمقارنة النتائج المتحصل عليها. استعملنا تقنية الكشف بالموجات فوق الصوتية (الإمضاء) $V(z)$ لمعرفة سرعات الأمواج العرضية و الطولية في الفخار و تحديدها من وجهة نظر الطريقة فوق الصوتية فإن التذبذب البنيوي و التوزيع الهندسي للبنية يؤثر في الوسائط فوق-الصوتية (الفراغات تؤثر بوضوح على الخواص الميكانيكية الصوتية على التوقيع $V(Z)$) لمؤلفه هو محاكاة بدءا بسرعة الطولي والحساب المطاط للمعالم هذه المعامل يونغ (E) ، ومعامل للجمود (G) ، ونسبة بواسون (ρ).

كلمة السرز: مفرد ناقلية، Bi-2212 ، التوزيع الهندسي للبنية، البنيوي الدقيق ، وتكلس (ديلاتوميتر) تمدد ، (بوروسيميتر) الفراغات، $V(z)$ ، E ، G ، ρ .

ABSTRACT

The low critical current densities of high-Tc superconductor's materials can be related to the micro structural imperfections such as pores and micro cracks which reduce the effective current carrying cross section. The properties of materials are best understood when the procedure used for sample preparation is well known and controlled. So, each step along the processing route can have an influence on the final properties. Our objective is to study the evaluation of the microstructure of the samples during sintering.

The present work examines the characterisation of the state of microstructure and its evolution during thermal treatment of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$. The dilatometer analysis was used to study the shrinkage mechanism during sintering. The microstructure of the sintered samples was characterised in terms of pores distribution and apparent density. We present the preparation procedure and evaluation of the microstructure of sintered samples. The powder was synthesised by solid state reaction of raw materials Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 and CuO (99.9 %). They are mixed in proportion corresponding to a molar stoichiometric ratio $\text{BiSrCaCuO}: 2212$ (called hereafter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ or Bi-2212). Different mixing-grinding techniques have been exploited.

In order to compare the results obtained, ultrasonic characterisation such as the longitudinal and transverse wave velocities in the ceramic was carried out. From an ultrasonic point of view, these microstructural features act as inhomogeneities and the ultrasonic parameters will depend on the geometrical arrangement of microstructure (pores have an effect both on mechanical characteristics). The acoustic signature $V(Z)$ of made up was simulated starting from speeds longitudinal and transverse for the calculation of the elastic parameters such as the Young modulus (E), modulus of rigidity (G), Poisson's ratio (ρ).

Keyword: Supraconductor, Bi-2212, Microstructural, sintering, Dilatométric, porosimeter, $V(z)$, E, G, ρ

Résumé

Les faibles densités de courant critiques des matériaux supraconducteurs à haute température critiques (HTC) peuvent être liées aux imperfections des microstructures ; les porosités et les micro fissures influent sur le courant efficace. Les propriétés des matériaux sont mieux comprises quand le procédé utilisé pour la préparation des échantillons est bien connu et maîtrisé. Ainsi, chaque étape du processus peut avoir une influence sur les propriétés finales. Notre objectif est d'étudier l'évolution de la microstructure des échantillons durant le frittage par diverses techniques.

Notre travail s'inscrit dans cet axe et consiste à élaborer des céramiques et d'étudier le processus de densification. La poudre a été synthétisée par la réaction à l'état solide à partir des précurseurs Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 et CuO (pureté 99.9 %) dans la proportion stoechiométrique Bi-Sr-Ca-Cu-O : 2-2-1-2 (appelé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ou Bi-2212). Différentes techniques de mélange-broyage ont été exploitées. Du point de vue caractérisation, l'analyse de la microstructure et de son évolution durant le traitement thermique a été effectuée. La dilatométrie thermique a été utilisée pour mieux comprendre le mécanisme du retrait durant le frittage et l'évolution structurale des échantillons frittés a été caractérisée en termes de distribution de pores et de densité apparente par porosimétrie à mercure.

Les inhomogénéités de la structure et l'arrangement géométrique de la microstructure agissent sur les paramètres ultrasoniques : les pores agissent remarquablement sur les caractéristiques mécaniques et élastiques. Pour comparer les résultats obtenus, la signature acoustique $V(Z)$ des composés a été simulée à partir des vitesses longitudinale et transversale pour le calcul des paramètres élastiques tels que le module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de Poisson (ρ).

Des relations entre paramètres physiques et microstructure ont été établies à partir des résultats obtenus

Mots clefs: Supraconducteur, Bi-2212, Microstructure, frittage, Dilatomètre, porosimètre, $V(z)$, E, G, ρ

Sommaire

Sommaire

Chapitre I.	Page
Chapitre I Magnétisme et Supraconductivité. Applications	4
Partie A Magnétisme	5
I.A. Magnétisme	
I.A.1 Origine électronique du magnétisme	
I.A.1.1 Le moment magnétique orbital	
I.A.1.2 Moment magnétique de spin	6
I.A.1.3 Moment magnétique total	
I.A.2 Différentes classes de matériaux	
I.A.3 Diamagnétisme	7
I. A.4 Paramagnétisme	8
I. A.5 Ferromagnétisme	
I. A.5.1 Température de Curie	10
I. A.5.2 Domaines magnétiques et cycle d'hystérésis	
I. A.5.2.1 Domaines magnétiques	
I. A.5.2.2 Cycle d'hystérésis	12
I. A.5.3 Energie d'anisotropie magnéto-cristalline	13
I. A.5.4 Champ démagnétisant	14
I.A.6 Le ferrimagnétisme	
I.A.6.1 Définition et structure des Ferrites	15
I. A.6.2 Propriétés magnétiques	16
Références.	18
Partie B Supraconductivité	19
Introduction	
1. B.1. Propriétés fondamentales des matériaux supraconducteurs.	20
I.B.1.1. La résistance nulle.	
I.B.1.2. La température critique.	
I.B.1.3. Les champs critiques.	21
I.B.1.4. Les courants critiques.	22
I.B.1.5. L'effet MEISSNER.	
I.B.2. Le modèle de London. (1935).	24
I.B.3. La théorie de Ginzburg et Landau.	26
I.B.3.1. Les longueurs caractéristiques	
I.B.3.2. La quantification du flux.	
I.B.3.2.1. Comportement magnétique et réseau de vortex.	
I.B.4. La théorie B. C. S. (Bardeen Cooper Schrieffer (1957)).	29
I.B.5. Description des états normal et supraconducteur et leur relation	31
I.B.5.1. L'état normal est caractérisé par :	
a) Description en terme de corrélations faibles.	32
b) Description en termes de corrélations fortes.	
c) D'autres approches.	33

I.B.5.2. L'état supraconducteur est caractérisé par :	
I.B.6. Comportement infrarouge du système.	34
I.B.7. Mesure de la chaleur spécifique.	35
I.B.8. Conductivité thermique.	
I.B.9. Effet tunnel.	
I.B.10. Effet Josephson.	
I.B.11. Structure cristallographique	37
Introduction	
I.B.11.1. L'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.	
I.B.11.2. Dépendance des couches pérovskites selon n :	38
I.B.11.3. Diagramme de phase.	41
I.B.11.3.1 Systèmes binaires.	
I.B.11.3.2. Systèmes ternaires	42
I.B.11.3.3. Système quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$.	
I.B.11.3.4. Système quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$.	43
Références.	44
Partie C Applications	46
I.C.1. Applications potentielles	
I.C.1.1 Senseurs magnétiques	
I.C.1.2 Composants r.f.	47
I.C.1.3 Ingénierie de puissance	
I.C.1.4 Brins multi filamentaires	
Références.	48
Chapitre II Propriétés acoustiques	49
II. Propagation d'ondes.	50
II.1.Introduction aux ondes élastiques.	
II.1.1.Propagation en milieu isotrope.	
II.1.2. Ondes de surface.	52
II.2. Mode de propagation à l'interface liquide/solide.	53
II.3. Les caractéristiques d'élasticité.	
II.3.1. Modules d'élasticité.	
II.3.2. Module de Young	54
II.3.3 Module de cisaillement	
II.3.4. Module de compressibilité	55
II.3.5. Coefficient de poisson	
II.3.6. Constante de Lamé	
II.4. Propagation en milieux anisotropes.	
II.4.1 Vitesse de phase. Surface des lenteurs.	
II.4.2.Vitesse de groupe.	56
II.5. Caractérisation non destructive au moyen de la technique V (z). (en volume et en surface)	57
II.5.1. Introduction.	
II.5.2. Expression de la signature V (Z).	58
II.5.3. Les modèles de la signature acoustique.	59
a. Modèle physique de Weglein.	
b. Modèle physique d'Atalar	
c. Modèle optique de Parmon et Bertoni.	60
d. Modèle Sheppard et Wilson.	

II.5.4. Exploitation des courbes V (z).	61
II.5.4.1. Principe de la caractérisation des matériaux.	
II.5.4.2. Analyse des courbes V (z).	62
II.5.4.3. Principe de mesure.	63
II.5.4.4. Analyse spectrale F. F. T. (ou traitement de la signature acoustique)	64
II.5.4.5. Modes multiples	66
II.6. Liquide de couplage.	67
Références.	
Chapitre III	69
III. Techniques d'élaboration et de caractérisation	70
III.1. Élaboration d'une céramique supraconductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par voie classique.	
III.1.1. Mode opératoire.	
III.1.2. Choix et pesée des précurseurs	
III.1.3. Mélange-Broyage.	71
III.1.4. calcination.	72
III.1.5. Mise en forme des échantillons.	
III.1.6. traitements thermiques.	73
III.1.7. Le frittage.	
III.2. Élaboration d'une céramique supraconductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par auto combustion (SHS).	74
III.3. Méthodes d'analyse thermique.	75
III.3.1. Analyse thermo gravimétrique (ATG).	
III.3.2. Analyse thermo différentielle (ATD).	
III.3.3. Analyse dilatométrique.	76
III.3.3.1. Description de l'évolution de la dilatométrie.	
III.4. Méthodes de caractérisation.	77
III.4.1. Prosimètre à mercure	
III.4.2. Microscope électrique à balayage (MEB).	79
III.4.3. Appareille Diffraction à Rayon X (D R X).	
III.4.4. Analyse qualitative EDS.	
III.4.5. Résistivité électrique.	
III.4.6. Moment et susceptibilité magnétiques.	80
Références	82
CHAPITRE IV	83
Résultats et Discussions	
IV. Résultats et Discussions	84
Introduction.	
IV.1. Synthèse des poudres supraconductrices.	85
IV.1.1. Calcination du mélange des poudres et caractéristiques.	87
IV.1.2. propriétés de la poudre calcinée.	89
IV.2. Synthèse et caractérisation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.	90
IV.2.1. Effet de la température.	
IV.2.2. Effet de la durée de palier	92
IV.2.3. Résistivités et Susceptibilités des échantillons frittés.	93
IV.2.4. Composition chimique des frittés.	97
IV.3. Evolution des microstructures.	

IV.4. Evolution de l'accroissement volumique des pores en fonction de la température.	99
IV.5. Propriétés acoustiques du matériau.	102
Références :	104
Conclusion générale	107
V. ANNEXES. Programme de calculs de la signature acoustique et la Transformée de Fourier Rapide	110
A. Menu principale	111
B. Transformée de Fourier Rapide	126

SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

Chapitre I

MAGNETISME ET SUPRACONDUCTIVITE.APPLICATIONS.

$i =$ un courant électrique, d'intensité

\vec{n} : normale orientée à la surface de la spire,

r : rayon de l'orbite.

$\vec{\mu}_L$: Le moment est appelé le moment orbital.

e : charge de l'électron ($-1,607.10^{-19}$ C),

m : masse de l'électron ($9,107.10^{-31}$ kg),

h : constante de Planck ($6,62.10^{-34}$ J.s).

ω :precession angulaire

$\vec{\mu}_s$:moment magnétique de spin .

μ : moment magnétique total de l'atome

J_q : est un nombre quantique et

g :un facteur dit facteur de Landé

(n, l, m et s) :.les quatre nombres quantiques attachée à l'électron

H : un champ magnétique extérieur.

B : L'induction magnétique

M : l'aimantation

J : l'intensité d'aimantation

μ_0 : représente la perméabilité magnétique du vide

χ :est la susceptibilité magnétique du milieu.

μ_r :la perméabilité magnétique relative du matériau

ω :une précession angulaire

χ_s : la susceptibilité diamagnétique :

Z : représente le numéro atomique,

$\langle r^2 \rangle$: est la valeur moyenne du carré de la distance des électrons au noyau

N : est le nombre d'atomes par unité de volume.

$\vec{\mu}$: un moment magnétique.

T : la température absolue.

μ : est le module du moment magnétique de l'atome

C : représente la constante de Curie,

H : champ extérieur appliqué.

M_s : l'aimantation à saturation

H_C :Le champ coercitif

E : énergie de la structure cristalline

constantes K_1 et K_2 .

α_1, α_2 et α_3 :les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux trois axes du cristal

M : intensité d'aimantation par unité de volume

\overline{N} : opérateur tensoriel sans dimension

N_x, N_y, N_z sont les composantes de N suivant trois axes de références Ox, Oy, Oz

B_E : induction magnétique .

λ : constante

E_{ij} : l'énergie d'interaction des atomes i, j portant les spins S_i, S_j

J_e :intégrale d'échange liée au recouvrement des distributions de charge des atomes i, j .

T_c : température de Curie.

μ_A, μ_B : moments des sites A et B.

μ_{total} : exprimer en magnétons de Bohr.

x_{i_A} : nombre d'ions du type i par molécule sur les sites A,

x_{i_B} : nombre d'ions du type i par molécule sur les sites B,

g_i : facteur de Landé de l'ion i ,

S_i : nombre total de spin de l'ion i .

H : champ appliqué extérieur,

h_A : champ moléculaire sur les sites A,

h_B : champ moléculaire sur les sites B,

C : constante de Curie.

θ_a est le point de Curie asymptotique et

θ_p est le point de Curie paramagnétique.

ξ_F : l'énergie de Fermi ;

k_B : constante de Boltzmann.

H_{C1} = champ de première pénétration d'un vortex

H_{C2} = champ critique supérieur.

n : nombre d'électrons participant à la conduction

n_s densité d'électrons supraconducteurs,

$n_n = n - n_s$ densité d'électrons normaux (les électrons supraconducteurs sans résistance : $\rho = 0$).

λ_L : longueur de pénétration de London

ζ : la longueur de cohérence..

$K = \lambda_L / \zeta$, : paramètre de Ginzburg -Landau

$H < H_{C1}$:diamagnétisme parfait

$H > H_{C2}$ matériau cesse d'être supraconducteur.

$\{H^*, H_{C2}\}$ matériau supraconducteur (état dissipatif (verre de Vortex)).

$2\Phi_0$: flux d'un seul vortex.

$F(r)$: force de répulsion $j(r) \wedge \Phi_0$.

E : champ électrique (électrostatique)

J, E : énergie de dissipation : résistivité.

$\hbar\omega_c = \Delta$: le gap Supra.

Δ : la largeur de la bande d'énergie interdite

$K_{\text{électrons}}$: conductivité thermique due aux électrons

$K_{\text{réseau}}$ conductivité thermique due aux réseau

K : conductivité thermique résultante

U : différence de potentielle appliquée

Chapitre II

PROPRIETES ACOUSTIQUES

ρ_1, ρ_2 densités des milieux M_1 et M_2 ,

V_{L1} et V_{L2} sont les vitesses des ondes longitudinales réfléchié et réfractée.

Θ_t angle réfracté de l'onde transversale

I : incidence

ϕ déphasage

Z_2 : impédance complexe du milieu d'indice ρ_2

Z_1 : impédance complexe du milieu d'indice ρ_1

- T_{ij} est le tenseur des contraintes.
 E_{kl} est le tenseur des déformations.
 C_{ijkl} est le tenseur des rigidités caractéristique du matériau (en écriture contractées : C_{ij}).
 U_i est le champ de déplacement.
 n direction dans la propagation d'une onde,
 v avec une vitesse de phase
 \vec{k} le vecteur d'onde a
 L : La lenteur de phase dans la direction de k
 A : amplitude de l'onde réfléchie ou réfractée.
 A_0 : amplitude de l'onde incidente.
 ρ : densité du milieu de propagation.
 ρ_0 : densité du milieu incident.
 V_{go} : vitesse de groupe de l'onde incidente
 V_{eg} : vitesse de groupe de l'onde réfléchie ou réfractée.
 K : module de la compressibilité
 $1/k$: qui est une constante pour un maté
 σ : module de Poisson
 λ : coefficient de Lamé
 G : module de cisaillement
 E : module de Young
 $P(\Theta)$: fonction pupille (lentille et transducteur)
 $R(\Theta)$: réflectance de l'objet par rapport à l'angle d'incidence (Θ),
 r : coordonnée radiale par rapport au transducteur
 $\sin c\Theta = \frac{\sin \Theta}{\Theta}$ fenêtre rectangulaire (petits angles de la forme sinc^2)
 $\Delta(z)$: intervalles périodiques des courbes $V(z)$
 V : vitesse de phase des ondes réfléchies,
 V_L : vitesse d'onde longitudinale
 V_e : vitesse d'onde longitudinale dans l'eau
 λ_0 : longueur d'onde dans le liquide. II.52
 $\Delta\Phi$: différence de phase.
 α_r : atténuation de l'onde Rayleigh résultant de la rémission dans l'eau,
 λ_e : longueur d'onde dans l'eau,
 ρ_e, ρ_s : densité de l'eau et du solide.
 Θ : est l'angle d'incidence entre le vecteur d'onde k et l'axe focale Z de l'objectif
 Z : composante de déplacement suivant l'axe
 V_{LSAW} : réponse associée aux ondes ré-émises de l'échantillon par LSAW existant à l'interface (la vitesse des ondes acoustiques de surface)
 $V_I(z)$ réponse caractéristique du matériau
 $V_L(z)$ réponse caractéristique de la lentille
 $2z_e$ largeur fenêtre rectangulaire
 $F(k), F(\xi(\eta)) + \pi/z$ amplitude spectrale de la transformée de Fourier
 $k = \xi(\eta), k = \xi(\eta) \pm \pi/z_e$ composantes spectrales
 Amplitude du spectre de fréquence $\xi(\eta)$
 l'atténuation de chaque mode η
 Le vecteur d'onde $\Delta(k)$:
 N étant le nombre total de points

N_s les points échantillonnés
 N_d les points d'extrémités de
 $\{ \lambda (\text{lambda}) = \lambda * e (\text{lambda} \times e) \}$: la longueur d'onde

Chapitre III

TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

V_t : volume total de l'échantillon ;
 V_s : volume de l'échantillon sans sa porosité ;
 V_p : volume des pores.
 θ : angle de contact
 d : diamètre du pore ;
 δ : tension de la surface liquide / solide
 d : fonction du volume des pores,
 V_m : volume massique de l'échantillon
 d_a : densité apparente :
 M : masse de l'échantillon.
 d_r : densité réelle
 V_p : volume des pores ouverts par unité de masse de l'échantillon
 V_M : volume des pores inter-granulaires.
 d_T : densité théorique du matériau
 V_F : volume de la porosité fermée (par unité de masse de l'échantillon).
 P_o, P_f, P_t : respectivement la porosité ouverte, fermée et totale.
 $K\alpha$: anticathode de Cuivre (raie) $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$;
 $R(T)$: Résistivité électrique .
 V : volume de l'échantillon,
 χ : susceptibilité magnétique de l'échantillon,
 H_a : champ magnétique appliqué.
 $\chi'(\text{e.m.u./ cm}^3) = (\text{moment} / H_a) (d / m)$
 $\chi'(\text{SI}) = (\text{moment} / H_a) (d / m) * 4 \pi$
 H_a : est le champ appliqué en gauss.
 M : est la masse de l'échantillon en gramme.
 D : est la densité de l'échantillon.
 $V_{\text{sup}} = V_{\text{grains}} = V_{\text{pores}}$, le volume supraconducteur,
 H_d : champ démagnétisant
 η : coefficient démagnétisant

INTRODUCTION GENERALE.

INTRODUCTION GENERALE

Après la découverte des supraconducteurs à haute température critique (SHTC) en 1986, suivit un intense regain d'activité dans la recherche concernant ce sujet. A cet effet, la température critique passa la barre des 23K dont on avait fait une limite théorique, avec le composé $(La, Ba)_2CuO$ de J .G.Bednorz et K.A.Müller dont la T_C , était de 30K. Puis fut franchie la température de l'azote liquide avec la phase $YBa_2Cu_3O_7$ ($T_c=92K$), suivie de plusieurs autres composés à haute température critique, tels que les composés $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ($T_c=90K$) et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ($T_c=125K$). Cet événement fit une grande date dans le monde de la recherche, car il encourageait à cerner plus précisément des phénomènes incompris jusqu'alors (localisation des paires supraconductrices, mécanismes de transfert de charges, etc...) et qui laissent toujours espérer une supraconductivité à l'ambiante.

Cependant, cette découverte fut surtout rénovatrice dans le domaine des applications industrielles car elle ouvrait le champ au développement de dispositifs dont le coût cryogénique était significativement bas. En effet, les matériaux utilisés auparavant pour les applications, tels le Nb_3Sn ($T_C=18K$), ne pouvaient fonctionner qu'à la température de l'hélium liquide (4.2K) ce qui nécessitait souvent une installation gigantesque et coûteuse . En outre, on dénotait à $T=4.2K$ un avantage des SHTC sur les supraconducteurs conventionnels, aussi bien pour la densité de courant critique (J_C que pour la tenue sous champ magnétique (H_{C2}).

Une intense course à la production s'est alors installée au niveau international, qui est encore à l'ordre du jour. Les applications potentielles concernées par cette compétition sont très variées : elles peuvent aller des câbles de transport du courant et des bobines génératrices de champ aux détecteurs magnétiques hypersensibles (SQUID) et même au développement de trains à lévitation

Parmi les SHTCs, une famille en particulier a retenu notre attention : les composés à base de bismuth et plus particulièrement la phase supraconductrice $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. Elle possède la qualité très intéressante de s'adapter facilement aux contraintes économiques et techniques des projets. En outre, les nombreuses études menées sur ces composés ont révélé leur large domaine d'existence ainsi que la facilité avec laquelle des centres d'ancrage peuvent être ajoutés sans détériorer significativement les propriétés de sa supraconductivité. Le fait qu'il y ait un réservoir de charges plan (CuO_2) dans cette phase permet une comparaison plus directe des propriétés électroniques en fonction du dopage, et de l'effet de pseudo gap pour deux systèmes ayant un nombre différent de plans CuO_2 et des températures critiques différentes. Celles-ci sont fortement dépendantes du nombre de trous dans les plans CuO_2 , sièges de supraconductivité, et elles changent progressivement, en diminuant le dopage, d'un comportement métallique vers un comportement isolant antiferromagnétique. De plus, le changement de la teneur en oxygène, qui entraîne le changement du nombre de porteurs dans les composés, se fait facilement et de façon réversible.

Le but du travail exposé s'inscrit dans ces axes de recherche. Nous nous intéressons à synthétiser les supraconducteurs par des techniques conventionnelles, et à l'amélioration, par la compréhension et l'utilisation des originalités des procédés, des performances des échantillons sous l'ambiante. L'objectif visé est d'étudier l'évolution microstructurale durant les différents traitements thermiques par diverses techniques.

Dans le premier chapitre, on explore les propriétés magnétiques dans les solides. Dans la partie A, nous présentons les différents aspects du magnétisme de la particule et de l'ion. Nous rappellerons très brièvement les notions sur lesquels est fondé le magnétisme et les éléments de théorie concernant les milieux. On présente les différents aspects du magnétisme dans les matériaux. On montre les différentes familles de matériaux métalliques et le comportement pour certaines caractéristiques magnétiques observées à partir de l'états cristallins, système ferromagnétique, ferrimagnétisme et d'autres formes de comportement magnétique, phénomènes d'hystérésis, verre de spin et anisotropie. Dans la seconde partie B, on présente les différents modèles relatant les supraconducteurs, les propriétés générales ainsi que la structure cristallographique des composés synthétisés. Aussi, on introduit les propriétés caractéristiques des cuprates à partir de leur diagramme de phase. On présente, dans un formalisme simple et pédagogique, certains de ces problèmes fondamentaux du magnétisme, afin de permettre au lecteur de s'introduire dans le domaine et lui faciliter l'accès aux propriétés les plus importantes des matériaux magnétiques et supraconducteurs, en rapport avec leurs applications. Dans la partie C, à la fin de ce chapitre, on a présenté, également, l'intérêt des SHTCs afin de situer leur avenir industriel. Les applications de ces supraconducteurs ont été citées.

Le chapitre II traite les propriétés acoustiques. L'accent a été posé plus particulièrement sur l'intérêt de la connaissance de la signature acoustique $V(z)$ pour le matériau étudié, qui permet d'accéder à certains paramètres caractéristiques de la nature du matériau.

Le troisième chapitre nous introduit dans les techniques d'élaborations et les techniques de caractérisation utilisées. Les composés étudiés sont présentés en même temps que leurs conditions d'élaboration sous forme de céramiques.

Le chapitre IV est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et on terminera par une conclusion générale.

En fin de partie de ce travail, on présente dans l'annexe le programme concernant le calcul de la signature acoustique $V(z)$ et de la transformé de Fourier rapide.

Chapitre I

MAGNETISME ET SUPRACONDUCTIVITE.

APPLICATIONS

Partie A

MAGNETISME

I.A. Magnétisme

Dans cette partie, nous présenterons les différentes classes de matériaux magnétiques : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques et ferrimagnétiques. La théorie du magnétisme se basant sur la mécanique ondulatoire étudie : le magnétisme des particules élémentaires, le magnétisme d'un ensemble organisé de particules : atome ou ion, le magnétisme d'un ensemble régulier d'ions (cristal), et enfin, le magnétisme d'un ensemble ordonné ou désordonné de cristaux.

I.A.1 Origine électronique du magnétisme

A l'intérieur d'un atome, un électron tourne autour du noyau (figure I.1).

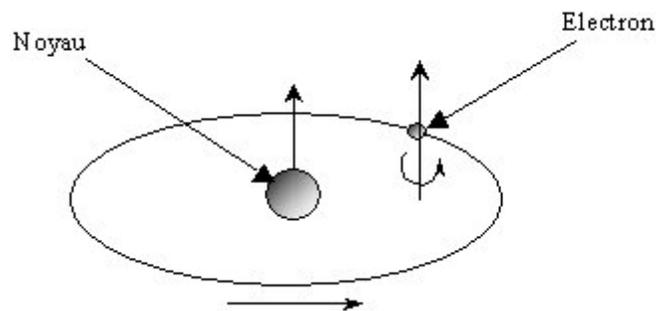


Fig. I.1 : Mouvement de l'électron

On définit deux notions élémentaires qui sont le moment orbital et le moment de spin [1-3].

I.A.1.1 Le moment magnétique orbital

Le mouvement de l'électron génère un courant électrique, d'intensité

$$i = e \omega / 2\pi \quad (\text{I.1})$$

Ce courant, circulant dans une spire confondue avec l'orbite, en sens inverse au mouvement de l'électron. Ce qui correspondra à un moment magnétique orbital d'amplitude égale au produit de l'intensité du courant par la surface de l'orbite. Créé, d'après la loi d'Ampère:

$$\vec{\mu}_L = \pi r^2 \times i \times \vec{n} \quad (\text{I.2})$$

Où \vec{n} : normale orientée à la surface de la spire,
 r : rayon de l'orbite.

Le moment μ est appelé le moment orbital. Ce moment est quantifié : il doit être un multiple du magnéton de Bohr défini par :

$$\mu_B = \frac{e}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2 \quad (\text{I.3})$$

Où : e : charge de l'électron ($-1,607.10^{-19}$ C),
 m : masse de l'électron ($9,107.10^{-31}$ kg),
 h : constante de Planck ($6,62.10^{-34}$ J.s).

I.A.1.2 Moment magnétique de spin

L'électron tourne aussi sur lui-même (spin) et présente donc un moment magnétique dit moment de spin $\vec{\mu}$. Ce dernier est une propriété purement quantique des électrons et n'est autre que le magnéton de Bohr [2,4, 6].

I.A.1.3 Moment magnétique total

Le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin de ses électrons périphériques [2, 6,7]. La norme de ce moment peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\vec{\mu} = J_C g \mu_B \quad (I.4)$$

Où J_C est un nombre quantique et g un facteur dit facteur de Landé. Pour les ferrites ce facteur g est très légèrement supérieur à deux. La théorie est beaucoup plus complexe que cela puisqu'elle fait intervenir les quatre nombres quantiques que sont les indices de la fonction d'onde attachée à l'électron (n, l, m et s). Mais dans ce travail, il n'est pas nécessaire d'entrer dans le détail de la mécanique quantique, les relations précédentes sont suffisantes.

I.A.2 Différentes classes de matériaux

Les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (\vec{H}) sont présentées comme suit : l'induction magnétique (\vec{B}) à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique (\vec{H}), à l'aimantation (\vec{M}) et à l'intensité d'aimantation (\vec{J}) de la façon suivante :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \vec{H} + \vec{J} \quad (I.5)$$

Où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide ($4\pi \cdot 10^{-7}$ V.s.A⁻¹.m⁻¹).

Les grandeurs \vec{J} et \vec{M} représentent, en fait, la densité volumique de moments magnétiques dans la matière [2,3]. De plus, par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation \vec{M} tel que :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (I.6)$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du milieu. Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (I.7)$$

Il est possible de définir, à partir des valeurs de ce paramètre χ , les grands groupes de matériaux magnétiques (figures I.2, I.4, I.5) :

Diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de -10^{-6} ,

Paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3} ,

Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grande et χ est très grand et varie avec \vec{H} .

On note que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie. Nous présenterons de façon plus détaillée ces différents types de matériaux.

I.A.3 Diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise en général des matières qui ne comportent que des atomes non magnétiques [2,4]. Il se définit comme étant une réaction de la matière aux variations du champ magnétique extérieur. Il s'agit en fait du résultat de l'application de la loi de Lenz à l'édifice atomique en considérant les orbites électroniques comme des circuits dont la résistance serait nulle. L'application d'un champ crée donc un moment permanent dont le champ s'oppose au champ appliqué [5].

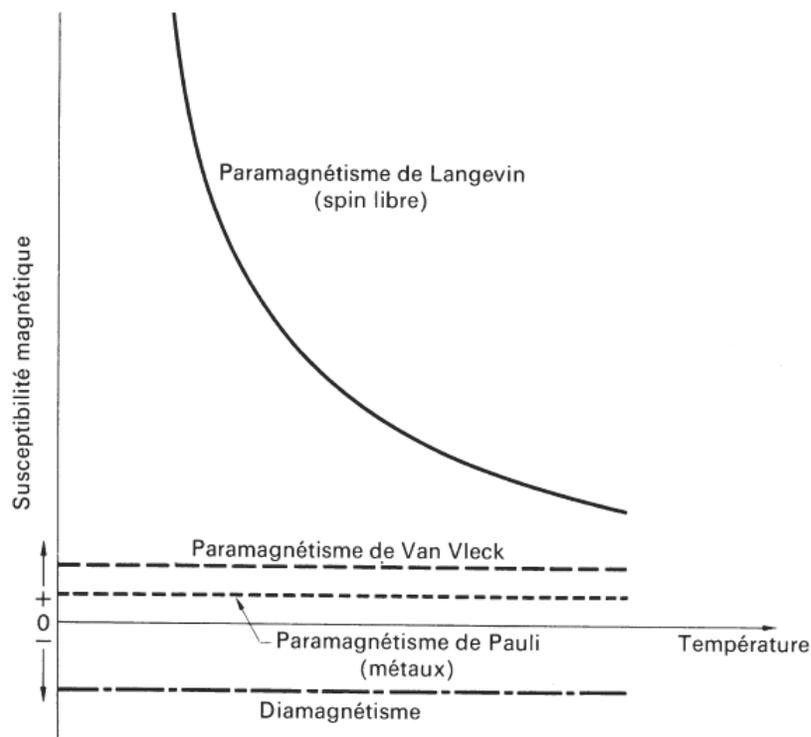


Fig. I.2 : Courbes de susceptibilité en fonction de la température

Le calcul de cet effet est basé sur l'utilisation du théorème de Larmor qui peut s'énoncer de la façon suivante : le mouvement des électrons d'un atome dans un champ magnétique est, si on ne considère que le premier terme de la perturbation apportée par le champ, le même qu'en l'absence de champ, avec, en plus, une précession angulaire $\vec{\omega}$ telle que :

$$\vec{\omega} = \gamma_L \vec{H} = \frac{\mu_0 e}{2m} \vec{H} \quad (I.8)$$

La valeur de γ_L correspond à 17 kilocycles par ampère par mètre.

Le sens de rotation par rapport à H se fait dans le sens positif. Le théorème de Larmor a été démontré dans le cas d'un ion en se basant sur le théorème du moment cinétique. Il est nécessaire de donner l'expression de la susceptibilité diamagnétique :

$$\chi_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{M}{H} = -\mu_0 \frac{NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (I.9)$$

Il s'agit de l'expression de Langevin corrigée par Pauli. Z représente le numéro atomique, $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de la distance des électrons au noyau et enfin N est le nombre d'atomes par unité de volume. Nous constatons bien que χ_d est négatif. Cela vient du signe du courant dû au sens de rotation des électrons. Un tel type de magnétisme existe également dans les matières possédant des atomes magnétiques (cas des substances ferromagnétiques) mais, il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques.

I. A.4 Paramagnétisme

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné [2, 4, 5, 6]. Considérons un milieu contenant N atomes par unité de volume, chaque atome ayant un moment magnétique $\vec{\mu}$. Si aucun champ directeur ne vient aligner les moments ceux-ci seront dirigés au hasard et leur résultante sera nulle. Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même. Cette orientation est contrebalancée par l'agitation thermique qui disperse l'orientation des moments. Le moment résultant des N atomes est donc fonction du rapport H/T du champ à la température absolue T.

La susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques a été calculée respectivement par Langevin et Brillouin. L'expression qu'ils ont obtenue est la suivante :

$$\chi_p = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (I.10)$$

Où μ est le module du moment magnétique de l'atome et k la constante de Boltzmann ($k=1,38.10^{-23}$ J/K). L'expression de C représente la constante de Curie, la relation (I.10) n'est valable que si $\mu H \ll kT$.

I. A.5 Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique [2, 4, 5, 6] les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux (figure I.3).

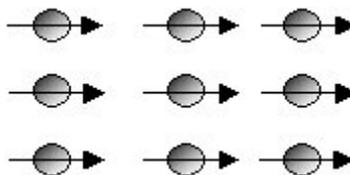


Fig. 1.3 : Réseau de spins

Cet alignement des moments est dû au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire. Ce champ d'échange peut être considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique (B_e). Son intensité peut atteindre 10^3 Tesla. Dans l'approximation du champ moyen, chaque atome magnétique est donc soumis à un champ proportionnel à l'aimantation :

$$\vec{B}_e = \lambda \vec{M} \tag{I.11}$$

Où λ est une constante indépendante de la température et où l'aimantation \vec{M} est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. Donc, d'après (I.11) chaque spin subit l'aimantation moyenne due à tous les autres. En fait, il ne peut subir que l'influence de ses proches voisins.

En réalité, le phénomène mis en jeu est plus complexe que cela. En effet, le champ moléculaire est une approximation de l'interaction d'échange de la mécanique quantique. On montre que l'énergie d'interaction des atomes i, j portant les spins \vec{S}_i, \vec{S}_j possède un terme :

$$E = -2J_e \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{I.12}$$

L'équation (I.12) est appelée modèle d'Heisenberg. Cette énergie d'échange est due à l'interaction spin des couches non saturées responsables des moments [6, 7, 8]. Elle peut être positive, négative ou nulle, et elle dépend :

De la distance entre les atomes voisins comparés au diamètre de la couche électronique responsable du moment de spin, et de l'angle entre les moments des deux atomes.

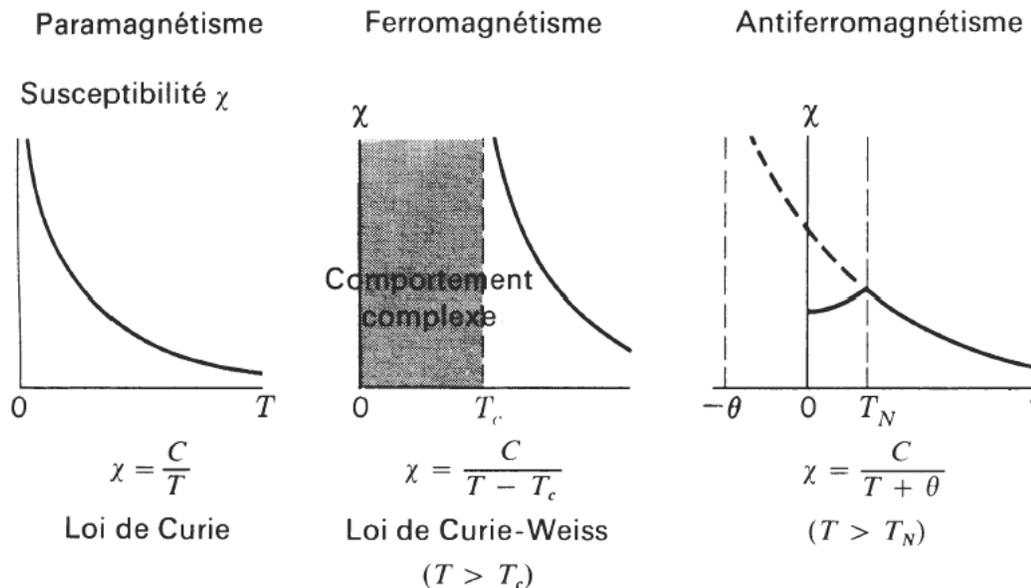


Fig. I.4 : Différentes classes de magnétismes

Dans l'expression (I.12), J_e représente l'intégrale d'échange qui est liée au recouvrement des distributions de charge des atomes i, j . C'est en fait J_e qui est responsable de l'orientation des moments de spin. Ce terme est très sensible à la distance interatomique. Il existe neuf éléments ferromagnétiques à l'état pur dans la nature : les trois éléments de transition fer, cobalt et nickel, ainsi que six terre rares (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

I. A.5.1 Température de Curie

En mesurant, en fonction de la température, la susceptibilité magnétique de différents corps, Pierre Curie a observé plusieurs phénomènes (figure I.2, I.4, I.5) : le diamagnétisme est insensible à la température et indépendant de l'intensité du champ, plus la température est élevée, plus la susceptibilité paramagnétique est petite, au-delà d'une certaine température critique (T_c), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques et se comportent comme des paramagnétiques.

Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques sont telles, au-delà de la température de Curie, que le corps perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un matériau paramagnétique.

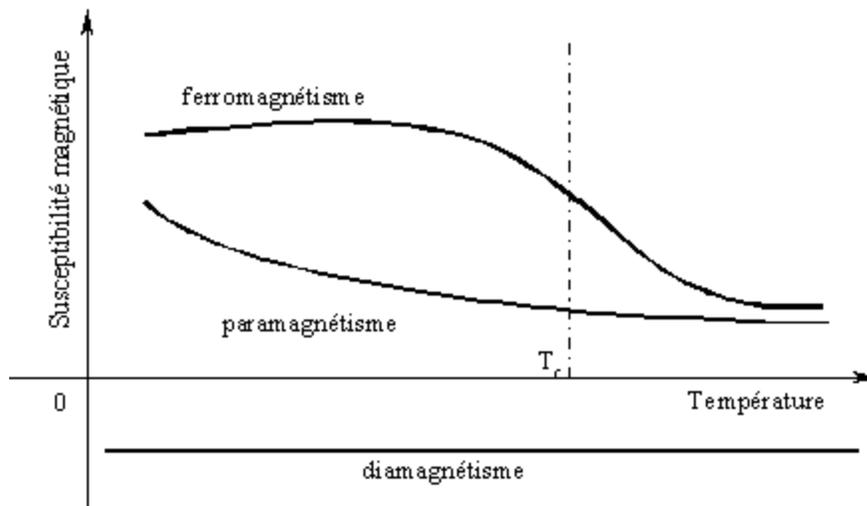


Fig. 1.5 : Comportement de la susceptibilité en fonction de la température

I. A.5.2 Domaines magnétiques et cycle d'hystérésis

I. A.5.2.1 Domaines magnétiques

Une partie d'un corps ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimantée : il peut présenter un moment magnétique nul. En effet, le matériau est divisé en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss qui sont spontanément aimantés (figure I.6).

C'est la condition rendant l'énergie magnétique minimale qui est responsable de la décomposition du cristal en domaines dont l'orientation des moments est liée aux directions de facile aimantation. D'un domaine à l'autre la direction de l'aimantation spontanée locale varie donc de telle sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul.

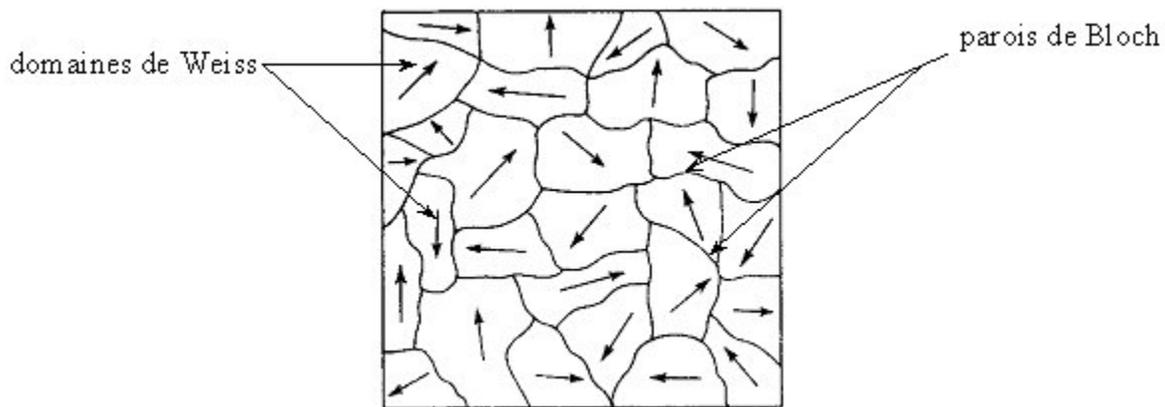


Fig. 1.6 : Aspect de la répartition des domaines dans un cristal

Ces domaines sont séparés par des parois appelées parois de Bloch.

La répartition de l'aimantation dans les couches minces peut différer de celle dans le massif, par suite :

- ☼ D'effets dimensionnels : les champs démagnétisant varient fortement avec la géométrie,
- ☼ D'effets de structure : différentes anisotropies sont spécifiques aux couches minces.

En effet, lorsque la couche est suffisamment mince (épaisseur inférieure à 400 Å), les champs démagnétisant dans le plan de la couche sont très faibles et la répartition en domaines, rencontrée dans les matériaux ferromagnétiques massifs, n'est plus énergétiquement favorable. La couche est alors mono domaine et sous l'action d'un champ extérieur, le renversement de l'aimantation se fait par rotation cohérente des spins. Par contre, lorsque l'épaisseur augmente, la configuration en domaines est la plus favorable d'un point de vue énergétique.

Une paroi de Bloch présente toujours une épaisseur très petite devant ses deux autres dimensions. L'aimantation est dans ce cas parallèle à la paroi et l'énergie de champ démagnétisant dans la paroi reste très faible. La figure ci-dessous montre la répartition des spins pour une paroi de Bloch.



Fig. 1.7 : Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Bloch

Pour une couche mince, l'une des dimensions de la paroi peut devenir de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche. Dans ce cas l'énergie de champ démagnétisant de paroi devient très grande et l'état d'énergie libre minimum correspond à une répartition de l'aimantation dans la paroi différente de celle dans les parois de Bloch. La rotation de l'aimantation se fait dans le plan. Cette répartition est caractérisée par les parois de Néel (figure I.8) [9].



Fig. 1.8 : répartition des spins dans le cas d'une paroi de Néel

I. A.5.2.2 Cycle d'hystérésis

La courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis sont deux propriétés importantes des substances ferromagnétiques. En effet, la plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle. Par définition, le cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique est le tracé de l'induction en fonction du champ H extérieur appliqué :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu\vec{H} \quad (I.13)$$

Souvent on se contente de représenter \vec{M} en fonction de \vec{H} . Pour un matériau polycristallin non orienté, le cycle a la même forme quelle que soit la direction du champ \vec{H} appliqué. Par contre, si le matériau est orienté, le cycle dépend de la direction de ce champ. La figure I.7 donne un exemple de cycle d'hystérésis pour un matériau aimanté.

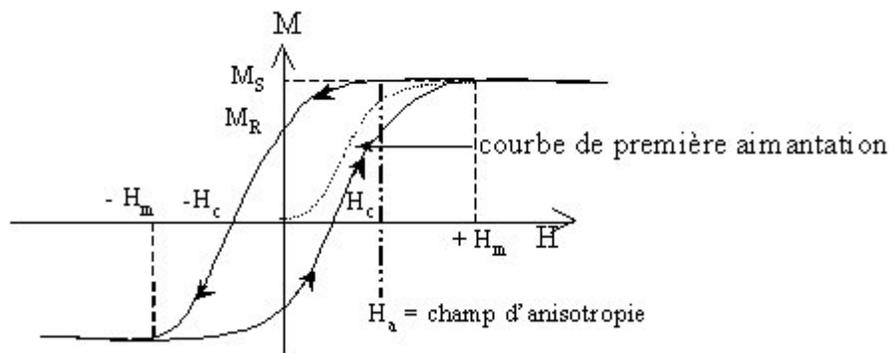


Fig. 1.9 : Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté

Si on applique un champ à un matériau, on modifie la répartition des domaines par déplacement des parois et il en résulte une variation de l'aimantation. Celle-ci est représentée en pointillés sur la figure I.9 et est appelée courbe de première aimantation. Cette courbe présente une décroissance de sa pente qui finit par s'annuler. La valeur de l'aimantation à saturation (M_s) est obtenue lorsque tous les spins sont parallèles. La pente à l'origine de cette courbe s'appelle la perméabilité initiale du matériau. Cette perméabilité initiale μ_i représente la valeur $\Delta M/\Delta H$ dans l'état démagnétisé. En fait, la courbe d'aimantation dépend beaucoup de la pureté de l'échantillon.

Si le champ varie entre deux valeurs extrêmes ($-H_m$, $+H_m$), la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis.

Le champ coercitif représente la valeur du champ à partir de laquelle le retournement des moments devient possible. Grâce à celui-ci on peut définir deux catégories de matériaux :

Les matériaux à grand champ coercitif (plusieurs centaines de kA/m) s'appellent des matériaux durs. Ils sont utilisés pour la réalisation d'aimants permanents ou d'éléments de

mémoire, par opposition, les matériaux possédants une faible valeur du champ coercitif (quelques A/m) sont dits doux. Ils constituent des circuits magnétiques pour transformateurs ou des pièces de blindage magnétique.

A partir du tracé du cycle d'hystérésis on peut aussi évaluer la valeur du champ d'anisotropie (figure I.9). En effet, c'est la valeur du champ pour lequel l'aimantation est alignée avec celui-ci lorsqu'il est dans la direction de difficile aimantation. Il indique la facilité avec laquelle on peut faire basculer l'aimantation d'un matériau. Il s'agit d'un champ fictif auquel correspond une énergie : l'énergie d'anisotropie, que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

I. A.5.3 Energie d'anisotropie magnéto-cristalline

Cette énergie résulte de la structure cristalline elle-même. En effet, les moments des atomes tendent à s'orienter dans certaines directions dites directions de facile aimantation. Si un moment atomique est orienté dans une direction différente des directions de facile aimantation, il possède une certaine énergie potentielle d'anisotropie dépendant de l'angle du moment avec les directions de facile aimantation. Cette énergie est minimale lorsque le moment est orienté suivant l'axe de facile aimantation.

Pour un corps ferromagnétique, l'orientation des domaines peut être modifiée par l'application d'un champ directeur suivant une direction bien déterminée par rapport aux axes du cristal [8, 10,11]. Cette orientation des domaines va provoquer une aimantation résultante de l'ensemble du cristal et la courbe fournissant \vec{M} en fonction de \vec{H} pourra être tracée. L'énergie nécessaire pour amener l'ensemble des moments dans la direction du champ est donnée par :

$$E = \int \vec{H} d\vec{M} \quad (\text{I.14})$$

Cette énergie est différente selon l'orientation de \vec{H} , c'est à dire de \vec{M} à saturation, par rapport aux axes du cristal.

Par exemple, l'expression générale de E, pour un système cubique, est de la forme :

$$E = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots (\text{I.15})$$

Suffisent et font apparaître deux constantes K_1 et K_2 . De plus, α_1 , α_2 et α_3 sont les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux trois axes du cristal. Le nickel et la plupart des ferrites correspondent à un K_1 négatif. Pour les applications hautes fréquences il faut réduire au maximum K_1 de façon à réduire les pertes.

La variation de l'énergie d'anisotropie en fonction de la température est définie comme suit :

Les termes K_1 et K_2 varient très vite en fonction de la température. Ces termes présentent une variation liée à la variation de l'aimantation en fonction de la température de la forme :

$$K_n(T) = K_n(0) \left[\frac{M(T)}{M(0)} \right]^p \tag{I.16}$$

I. A.5.4 Champ démagnétisant

Si l'on considère un aimant d'intensité d'aimantation M par unité de volume. Le champ magnétique en un point intérieur à l'aimant correspond au champ démagnétisant créé par les masses magnétiques fictives dues à la discontinuité de l'aimantation à la surface limite de l'aimant. Ce champ a pour expression :

$$H_d = -\overline{N} \frac{M}{\mu_0} \tag{I.17}$$

\overline{N} est un opérateur tensoriel sans dimension ayant une représentation simple dans les cas où l'aimant a une forme géométrique simple (cylindre, disque, sphère) se rapprochant d'une forme théorique ellipsoïdale. Pour un corps de forme ellipsoïdale à l'intérieur duquel le champ démagnétisant est homogène nous avons :

$$N = \begin{vmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{vmatrix} \tag{I.18}$$

N_x, N_y, N_z sont les composantes de N suivant trois axes de références Ox, Oy, Oz liés aux axes de symétrie de l'ellipsoïde. Ce champ démagnétisant introduit une anisotropie supplémentaire, dite de forme, car les composantes du tenseur N ne sont pas égales.

Dans le cas d'un plan parfait, que l'on approche physiquement en utilisant un échantillon d'épaisseur très faible devant ses autres dimensions (couche mince), l'existence d'une composante normale de l'aimantation au plan de l'échantillon va être énergétiquement défavorable, et donc l'aimantation du matériau reste dans ce plan.

I.A.6 Le ferrimagnétisme

Par définition, un matériau ferromagnétique [2, 10-15] est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation (figure I.10) : à l'intérieur d'un domaine, les moments de spins des atomes constitutants peuvent être opposés ; le moment résultant étant positif, négatif ou nul.

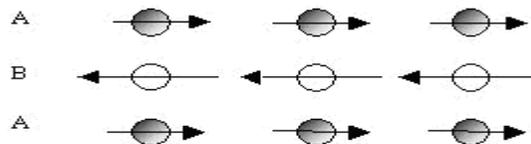


Fig. 1.10 : Réseau de spin d'un matériau ferromagnétique

Le parallélisme ou l'antiparallélisme des moments de spin est déterminé par la condition d'énergie d'échange minimale compte tenu de la valeur de l'intégrale d'échange. Tout ce qui a été exposé précédemment sur le ferromagnétisme reste valable pour l'étude des matériaux ferrimagnétiques.

I.A.6.1 Définition et structure des Ferrites

Le terme ferrimagnétisme a été créé au départ pour décrire l'ordre des spins ferromagnétiques intervenant dans les ferrites. Les ferrites ont une structure granulaire polycristalline : chaque grain est un cristal de ferrite. Ces matériaux ont une très faible conductibilité, ce qui favorise les interactions matière-onde électromagnétique.

Un ferrite est un oxyde magnétique de formule chimique $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MeO}$ où Me représente un métal bivalent tel que Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Co, Mg....

La structure cristalline des ferrites est analogue à celle des spinelles de formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$. La maille cristalline est formée :

- ◇ des ions oxygène répartis suivant une maille cubique à face centrée, et des ions métalliques qui se répartissent dans les interstices laissés par les ions oxygénés.
- ◇ Les interstices laissés par les ions O^{2-} , appelées sites, sont de deux sortes :
 - sites A tétraédriques : au centre de quatre ions oxygène,
 - sites B octaédriques : au centre de six ions oxygène.

Une maille cristalline contient 32 ions oxygène et 24 ions métalliques. Aux 32 ions oxygène correspondent 96 interstices : 64 sites A et 32 sites B. De plus, les 24 ions métalliques se répartissent entre les différents sites suivant deux types de distribution correspondant l'une à la structure spinelle, l'autre à la structure antispinelle ou structure inverse.

La majorité des ferrites utilisées aux hyperfréquences ont une structure antispinelle. Enfin le cas des ferrites est moins simple que le cas des cristaux métalliques. En effet, l'intégrale d'échange de deux ions métalliques dans une structure ferrite est établie en tenant compte d'une interaction de ces deux ions avec les ions oxygène les séparant (théorie du super-échange). La figure I.11 représente schématiquement la structure cristalline des ferrites.

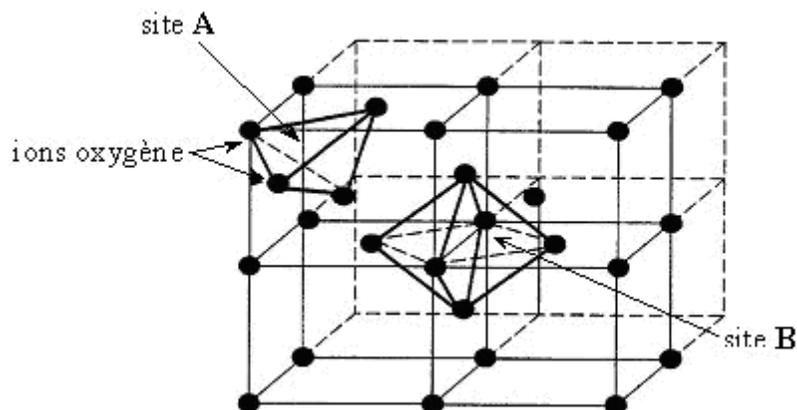


Fig. 1.11 : Structure cristalline des ferrites

I. A.6.2 Propriétés magnétiques

Dans les ferrites, il existe une grande énergie d'échange entre les ions des sites A et B [13-16]. Celle-ci est négative et conduit donc à un antiparallélisme des moments μ_A et μ_B (μ_A et μ_B étant les moments des sites A et B).

S'il existe plusieurs ions magnétiques dans la composition d'un ferrite qui se répartissent entre les sites A et B, le moment total par molécule est :

$$\mu_{total} = \sum_i (x_{iA} g_i S_i)_A - \sum_i (x_{iB} g_i S_i)_B \quad (I.19)$$

μ_{total} s'exprimant en magnétons de Bohr.

Avec : x_{iA} : nombre d'ions du type i par molécule sur les sites A,

x_{iB} : nombre d'ions du type i par molécule sur les sites B,

g_i : facteur de Landé de l'ion i,

S_i : nombre total de spin de l'ion i.

S'il n'existe qu'une sorte d'ion ferromagnétique (Fe^{3+} par exemple) nous aurons x ions occupant des sites A et y ions occupant des sites B, avec $x + y = 1$. De plus, s'il existe une interaction entre les sites A et B, les moments des ions sur chacun de ces sites seront différents.

Le moment moyen est donc de la forme :

$$\bar{\mu} = x\mu_A + y\mu_B \quad (I.20)$$

Si le nombre total d'ions par unité de volume est N_1 , il existera une aimantation résultante moyenne :

$$N_1 \bar{\mu} = xM_A + yM_B = M \quad (I.21)$$

Dans l'expression (1.21), M_A et M_B sont différents et ont pour expression respectives:

$$M_A = C \left(\frac{H + h_A}{T} \right) \quad (I.22)$$

$$M_B = C \left(\frac{H + h_B}{T} \right) \quad (I.23)$$

Où :
 H : champ appliqué extérieur,
 h_A : champ moléculaire sur les sites A,
 h_B : champ moléculaire sur les sites B,
 C : constante de Curie.

Les champs moléculaires h_A et h_B , qui sont des champs effectifs, introduits précédemment, sont définis à l'aide des relations suivantes :

$$h_A = \frac{n}{\mu_0} [\alpha x M_A + \varepsilon y M_B] \tag{I.24}$$

$$h_B = \frac{n}{\mu_0} [\beta y M_B + \varepsilon x M_A] \tag{I.25}$$

Où n est un nombre positif et ε est égal à -1 . De plus, nous constatons que le champ moléculaire total h_A est dû à l'action des ions A (respectivement B) par l'intermédiaire du facteur n (respectivement $n\varepsilon$).

En éliminant des équations précédentes (I.24) et (I.25) les termes M_A , M_B , h_A et h_B on peut calculer $M = \chi H$ et on trouve la formule suivante :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \tag{I.26}$$

Ici σ , θ et χ_0 s'expriment en fonction des paramètres x , y , n , α et β .

La forme de la courbe représentant χ^{-1} est donnée sur la figure I.10.

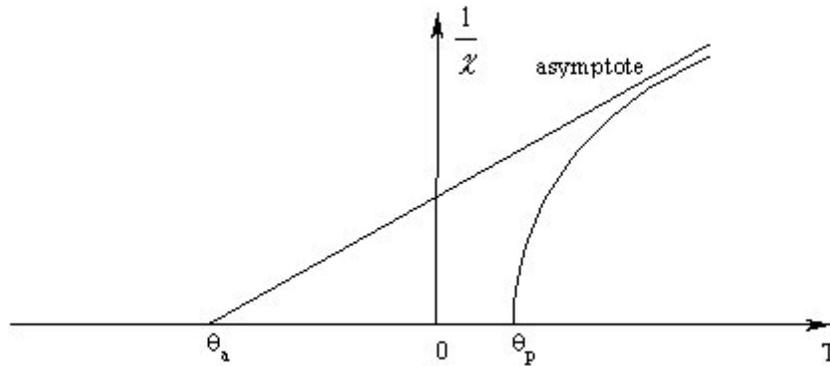


Fig. 1.12 : Variation de χ^{-1} en fonction de la température.

Sur cette courbe θ_a est le point de Curie asymptotique et θ_p est le point de Curie paramagnétique. Si θ_p est négatif la substance est toujours paramagnétique, au contraire si θ_p est positif et la température inférieure à θ_p , elle possède une aimantation rémanente. En effet, dans ce cas, il apparaît des aimantations spontanées sur les sites A et B. Il y a donc une mise en ordre des spins au-dessous d'une certaine température.

Références.

- [1]- A. HERPIN, Théorie du magnétisme, P.U.F., Paris, 1968
- [2]- S. V. VONSOVSKII, Magnetism, 2 vol., J. Wiley and Sons, New York, 1974
- [3] BREUER Hans, Atlas de la physique, Librairie générale française, 1997, pp 250 - 251.
- [4] DU TREMOLET DE LACHEISSERIE Etienne, Magnétisme, Tome I: Fondements, Collection Grenoble sciences, 1999, pp 92 - 94.
- [5] KITTEL Charle, Physique de l'état solide, éditions Dunod, 1983, pp 456 - 496.
- [6]-COHEN-TANNOUJDI (C.) ,DIU (B.) et LALOE (F.).-Mécanique quantique. 1973 Hermann
- [7]- J.H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Clarendon Press, Oxford, 1932
- [8]- E. P. WOHLFARTH & K. H. J. BUSCHOW dir., Ferromagnetic Materials, 5 vol., North-Holland, 1986-1990.
- [9]- L. NÉEL, Œuvres scientifiques, Éd. du C.N.R.S., Paris, 1978.
- [10] MORIAMEZ François, Effet de l'anisotropie magnéto-cristalline sur les mécanismes d'aimantation des couches minces magnétiques polycristallines, pp 5 - 34, Thèse de doctorat en Sciences Physiques, Université Bordeaux I, 1998, n° d'ordre 1986
- [11]- D. PESTRE, «Louis Néel: un entrepreneur de la science», in *La Recherche*, n° 238, pp. 1432-1440, décembre 1991
- [12]- O. KAHN, *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie, New York, 1992.
- [13]- A. FERT, J.-P. RENARD, P. ÉTIENNE et al. «Les Super-réseaux magnétiques», in *La Recherche*, pp. 1492-1500, 1990.
- [14]- A. BLAND & B. HEINRICH dir., *Ultrathin Magnetic Structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [15]- I. R. HARRIS dir., *Rare-Earth Permanent Magnets*, North-Holland, Amsterdam, 1989.
- [16]- J. K. WATSON, *Applications of Magnetism*, *ibid.*, 1980.

Partie B

SUPRACONDUCTIVITE

Introduction

La théorie des supraconducteurs est fondamentalement différente de celle de la conduction normale selon le mouvement des électrons. Un modèle a été proposé par Bardeen - Cooper et Schrieffer [1] (théorie BCS). Le modèle considère que les électrons supraconducteurs sont appariés de spin opposés, appelés paires de Cooper. La répulsion de Coulomb entre les électrons appariés est compensée par l'interaction électron- phonon-électron (électron-vibration du réseau). Une conséquence de cet appariement est le gap énergétique ($2 \xi_g$) entre l'énergie des paires de Cooper et l'énergie de deux électrons non appariés. Le gap énergétique est centré sur l'énergie de Fermi ξ_F ; la valeur du gap augmente quand la température diminue et donne un niveau maximum égal à $2\xi_{g0}$ à $T=0$ K où tous les électrons sont en paires de Cooper et où aucun ne se trouve dans un état d'énergie supérieure au niveau de Fermi (fig.13).

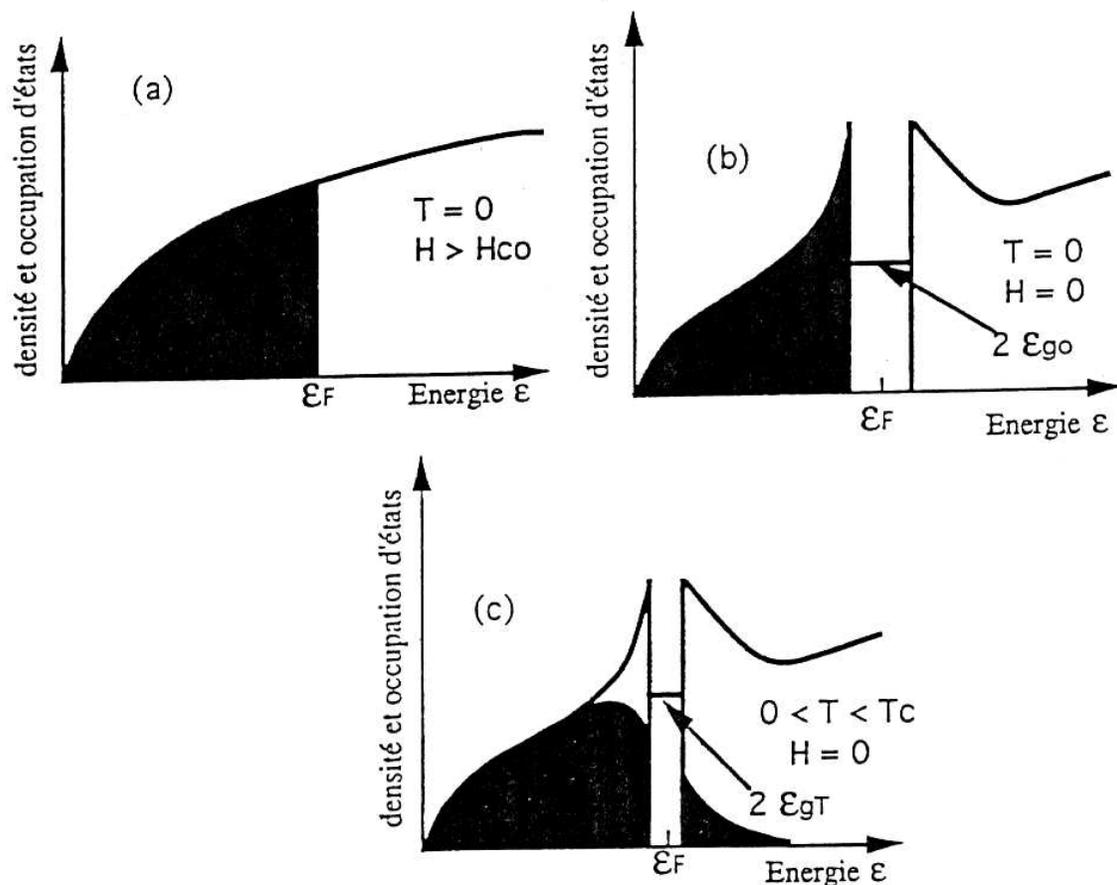


Fig. I.13 : Spectre de densité d'états en fonction de l'énergie à très basse température (D'après J. S. Blakemore).

- a) Etat normal
- b) Supraconducteur à $T=0$.
- c) Supraconducteur à $0 < T < T_C$ et $H=0$.

On peut relier le gap d'énergie à zéro kelvin à la température critique par :

$$2\xi g_0 = 3,52 K_B T_C, \quad K_B : \text{étant la constante de Boltzmann.}$$

Un autre aspect de cet appariement est que les électrons qui sont des fermions au comportement individualiste sont transformés en bosons qui subissent une condensation de Bose-Einstein et se trouvent alors dans un même état quantique et possèdent donc un comportement collectif.

Nous nous intéresserons à l'oxyde supraconducteur à haute température critique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Ces plans CuO_2 sont le siège de la supraconduction et gouvernent la plupart des propriétés de l'état normal au dessus de la température critique. La supraconductivité dans ces composés est de nature différente des supraconducteurs classiques qu'il s'agisse de la valeur de sa température critique, mais aussi de la symétrie de son paramètre d'ordre, ou de la faible longueur de cohérence.

Différents travaux ont mis en évidence la grande richesse du diagramme de phase de ces composés, selon le dopage en trous. En l'absence de dopage, le composé est antiferromagnétique. Pour un dopage suffisant, le composé devient supraconducteur, sa température critique augmentant avec le dopage (partie dite sous-dopée). A un dopage dit « optimal », la température critique atteint un maximum pour décroître ensuite avec le dopage (partie dite sur dopée). Pour identifier le mécanisme à l'origine de la condensation des plans en état supraconducteur, il semble nécessaire de passer par une compréhension préalable de l'état normal du système, au dessus de la température critique, en fonction du dopage.

1. B.1. Propriétés fondamentales des matériaux supraconducteurs.

I.B.1.1. La résistance nulle.

Kamerlingh Onnes et son assistant Gilles Holst découvrent en 1911 que la résistance du mercure chute brutalement vers 4.2 K, pour atteindre rapidement une valeur trop petite pour être mesurable, à 4.15 K.

I.B.1.2. La température critique.

La première caractéristique d'un supraconducteur est de posséder une résistance électrique nulle au passage du courant, en dessous d'une certaine température critique T_C . C'est la propriété la plus connue, et qui a donné le nom à ce phénomène. Est-ce réellement une résistance nulle, où est-elle simplement non mesurable? l'expérience suivante a été réalisée : un courant a été induit dans un anneau supraconducteur. Si une résistance résiduelle avait existée, le courant aurait décré au fil du temps. Or, il s'est maintenu constant durant deux ans. Une autre distinction, plus arbitraire, entre les supraconducteurs, est faite en fonction de leur température critique. On distingue ainsi les supraconducteurs à température critique (T_C) inférieure à 30 K dits

supraconducteurs à basse température critique (BTC), et ceux à température critique supérieure à 30 K, dits supraconducteurs à Haute Température Critique (HTC). Il faut noter que tous les supraconducteurs HTC sont de type II.

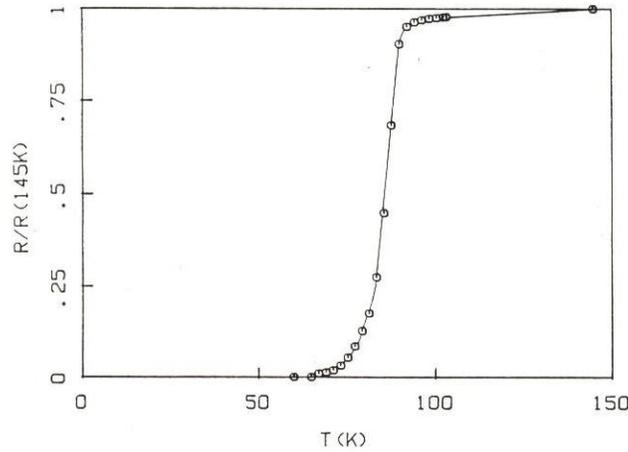


Fig. I.14 : Variation de la résistance en fonction de la température.

Quelques valeurs pour se fixer une idée:

Métaux purs	Al	Hg	In	Nb	Pb	V
Tc (K)	1.2	4.15	3.4	<u>9.25</u>	7.19	5.3
Les alliages intermétalliques de structure "15"	V ₃ Si	V ₃ Ge	Nb ₃ G	Nb ₃ Al	Nb ₃ Ge	
Tc (K)	17.1	15.4	20.3	18.9	23.3	
Les phases de chevrel	CuMo ₆ S ₈		SnMo ₆ S ₈		PbMo ₆ S ₈	
Tc (K)	10.6		14.6		14.7	
Les oxydes	NbO	TiO	SrTiO ₃	LiTi ₂ O ₄	Ba (Pb) O ₃	
Tc (K)	1.2	2	0.7	13	13	
Les supra à haute Tc	La _{2-x} Sr _x CuO ₄	YBaCu ₃ O _{7-x}	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{9+x}	Ti ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{9+x}		
Tc (K)	35	93	110	120		

Tableau I. 1 : Température critique pour quelques phases de matériaux supraconducteurs.

I.B.1.3. Les champs critiques.

Les matériaux dans leur état supraconducteur (résistance nulle) ne peuvent pas supporter l'application de champs magnétiques extérieurs au delà d'une certaine valeur critique H_C . On note que $H_C = H_C(T)$. Expérimentalement, la courbe $H_C(T)$ suit assez bien l'équation suivante:

$$H_C(T) / H_C(T=0) = (1 - (T / T_C)^2) \text{ pour } T < T_C$$

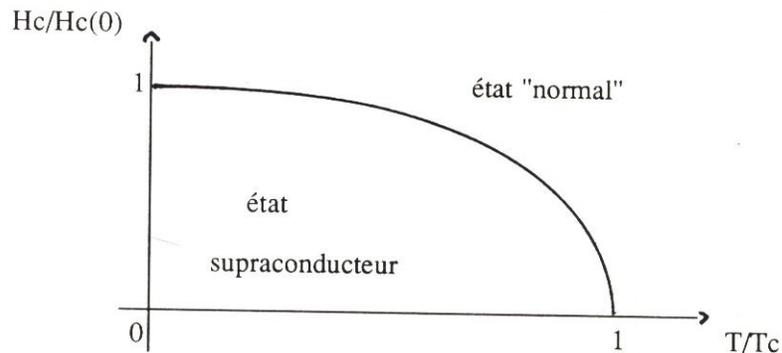


Fig. I.15 : Variation du champ critique en fonction de la température (Supraconducteur de type I).

I.B.1.4. Les courants critiques.

Conséquence des champs critiques : si on prend un fil supraconducteur parcouru par un courant : il y a création d'un champ magnétique par le courant sur le fil, donc existences de courants critiques. On est limité pour faire passer un courant, et cette limite est intrinsèque au matériau. Plus H_C est faible, plus J_C critique l'est aussi.

I.B.1.5. L'effet MEISSNER.

L'effet Meissner [2,3]: les supraconducteurs expulsent le champ magnétique de leur volume, à l'intérieur d'un supraconducteur $B=0$.

$$\begin{array}{llll} B = \mu_0 (H+M) & B = 0 & \text{donc } M = -H & (\chi = -1) \quad (\text{MKSA}) \\ B = H + 4\pi M & B = 0 & \text{donc } M = -1/4\pi H & (\chi = -1/4\pi) \quad (\text{CGS}) \end{array}$$

C'est le diamagnétisme parfait.

$$B_C = \mu_0 \cdot H_C \quad \text{avec } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \quad \text{SI}$$

Une autre propriété est le diamagnétisme parfait de ces matériaux [1] : ils expulsent totalement le champ magnétique en dehors de leur volume dans certaines conditions précises de champ. En fait, ces deux propriétés définissent la supraconductivité dite de type I. Les supraconducteurs dits de type II, ont une résistivité qui n'est pas complètement nulle autour de J_c , et le diamagnétisme n'est que partiel. En fait, cette propriété n'est pas toujours réalisée en volume, et il existe deux types de supraconducteurs:

- Supraconducteurs de type I: le diamagnétisme est parfait pour tout champ magnétique, dans l'état supra (fig. I.16.a).

● Supraconducteurs de type II: le diamagnétisme devient partiel en dessus d'un certain champ caractéristique H_{C1} , et subsiste jusqu'à l'extinction de l'état supra. Pour un champ caractéristique H_{C2} (fig. 16.b). H_{C1} = champ de première pénétration d'un vortex, H_{C2} = champ critique supérieur. Entre H_{C1} et H_{C2} , un supraconducteur de type II se trouve dans " l'état mixte". Tous les A15, les phases de Chevrel, les nouveaux supra sont de type II.

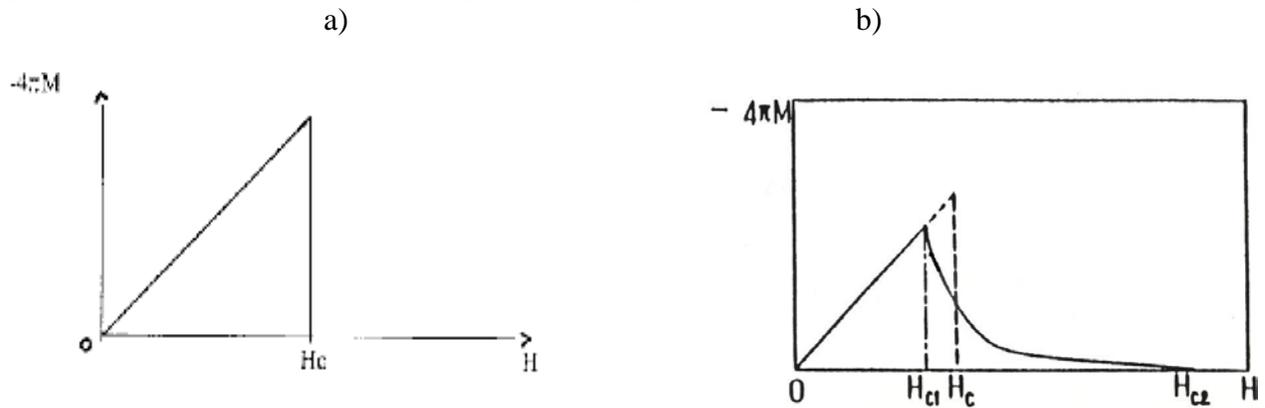


Fig. I.16 : L'aimantation en fonction du champ appliqué ; a) : (type I) ; b) : (type II).

Type I à T=0	Al	Hg	Nb	Pb	V
H_C (10^{-4} Tesla)	99	411	1980	803	1020
Type II à T=0	Nb ₃ Ge		PbMo ₆ S ₈	SHTC	
H_C (10^{-4} Tesla)	35		60	100-200	

Tableau I.2 : Champ critique pour quelques matériaux des deux types de supraconductivités à T=0.

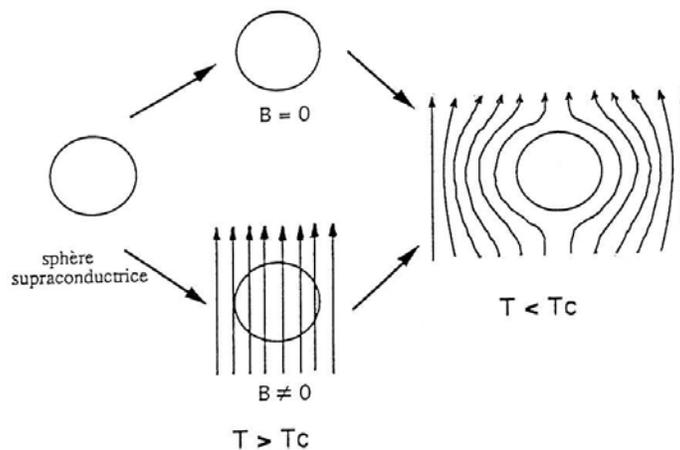


Fig. I.17 : Effet Meissner

L'effet Meissner n'est pas un produit de la conductivité infinie: $\rho = 0 \quad \sigma = \infty$ or $J = \sigma E$ donc $E = 0$ car J reste infini, l'une des quatre équations de Maxwell nous donne $\text{rot } E = -dB/dt$, donc $B = \text{Cte}$ indépendante du temps, dans un matériau de conductivité infinie. Deux cas de figure se présentent:

$$T > T_C \xrightarrow{\text{transition}} T < T_C$$

- I) Le matériau est refroidi en champ extérieur nul, et le champ est appliqué ensuite $T < T_C$.
- II) Mais : si à $T > T_C$ on applique un champ extérieur, tel que $B \neq 0$ à l'intérieur, alors, puisque $B = \text{Cte}$, $B \neq 0$ à $T < T_C$.

Pour un matériau dont la seule propriété serait la conductivité infinie. L'état final dépend de l'état initial, pour l'application d'un champ magnétique. Donc ce n'est pas le cas d'un état thermodynamique. Or, l'effet Meissner montre qu'avec une transition sous champ non nul, l'état final à l'intérieur du matériau est tel que sous champ nul ($B = 0$). L'effet Meissner est indispensable pour que l'état supraconducteur soit un état thermodynamique. Il résulte donc que chaque fois que $T < T_C$, le flux de champ magnétique est expulsé de la masse du supraconducteur.

I.B.2. Le modèle de London. (1935).

C'est un modèle phénoménologique, n'expliquant pas ce qui se passe physiquement au niveau microscopique. On part d'un modèle "à deux fluides", où on admet la coexistence d'électrons supraconducteurs et d'électrons normaux: Pour $T < T_C$, le nombre d'électrons participant à la conduction est égale à n ;

n_s densité d'électrons supraconducteurs,

$n_n = n - n_s$ densité d'électrons normaux où les électrons supraconducteurs sont pris sans résistance : $\rho = 0$.

$$n_s = n_s(T) \quad \text{Avec pour} \quad \begin{aligned} T > T_C & \quad n_s = 0 \\ T < T_C & \quad n_s = n_s(T) \neq 0 \\ T = 0 & \quad n_s = n \end{aligned}$$

Nous distinguerons au niveau microscopique le comportement de ces électrons supraconducteurs dans un champ. La relation fondamentale de la dynamique nous donne:

$$m \cdot \frac{dV_s}{dt} = q \cdot E$$

où q est la charge réelle de la particule ($-e$). L'absence de forces de frottements dans la R.F.D. est la conséquence de la conductivité infinie. Or $\mathbf{j} = n_s q \cdot \mathbf{V}_s$. Donc, la dérivée par rapport au temps de l'équation précédente donne la première équation de London représenté ci dessous:

$$\frac{dj}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \cdot E$$

De l'une des équations de Maxwell (la loi de Faraday de l'induction) on à :

$$\text{rot}E = -\frac{dB}{dt}$$

$$\text{Alors } \frac{d}{dt}\text{rot}j = -\frac{ns e_2}{m} \frac{dB}{dt} \Rightarrow \frac{d}{dt} \left(\text{rot}j + \frac{ns e_2}{m} \cdot B \right) = 0$$

(Permutation possible des dérivées temporelles et spatiales, qui sont des variables indépendantes). Cette équation traduit la conductivité infinie. En intégrant par rapport au temps:

$$\text{rot}j + \frac{ns e_2}{m} \cdot B = \text{Cte}$$

Pour introduire l'effet Meissner, London prévoit que Cte = 0 alors

$$\text{rot}j + \frac{ns e_2}{m} \cdot B = \text{Cte} = 0$$

De la seconde équation de Maxwell (le théorème d'ampère) rappelle que:

$$\text{rot}H = j \text{ où } \text{rot}B = \mu_0 j$$

Donc:

$$\text{rot}(\text{rot}B) + \frac{ns \cdot e_2}{m} \cdot \mu_0 \cdot B = 0$$

$$\text{Or } : \text{rot} \cdot \text{rot} = \text{grad}(\text{div}) - \Delta$$

Et, en utilisant toujours une équation de Maxwell (l'absence de magnétique):

$$\text{div}B = 0 \text{ On obtient: } -\Delta B + \frac{ns \cdot e_2}{m} \cdot \mu_0 \cdot B = 0 \quad (\text{seconde équation de London})$$

En fait, la théorie microscopique du phénomène de la supraconductivité prévoit que les électrons s'apparient par couple $e^- - e^-$, pour former des paires et perdre toute résistance. Donc, on doit remplacer q par $2q$, e par $2e$ et e^2 par $4e^2$ dans les équations.

La seconde équation de London devient:

$$-\Delta B + \frac{ns \cdot 4e_2}{m} \cdot \mu_0 \cdot B = 0$$

Soit λ_l la longueur de pénétration de London, définie par

$$\left(\frac{1}{\lambda_l} \right)^2 = \frac{n_s \cdot 4e^2}{m} \cdot \mu_0$$

sous forme définitive, la seconde équation de London s'écrit :

$$-\Delta B + \left(\frac{1}{\lambda_l} \right)^2 \cdot B = 0$$

I.B.3. La théorie de Ginzburg et Landau.

I.B.3.1. Les longueurs caractéristiques

C'est une théorie thermodynamique et phénoménologique [4,5] qui étudie la transition de phase du second ordre, de l'état normal vers l'état supraconducteur. Elle fait apparaître l'existence d'un second paramètre caractéristique, en sus de longueur de pénétration de London : ζ = la longueur de cohérence. Cette longueur de cohérence caractérise la distance moyenne entre deux électrons d'une paire ζ supraconductrice (figure I.18).

λ_1 représente la dimension sur laquelle la valeur du champ magnétique peut varier à l'intérieur d'un supraconducteur; ζ représente la dimension sur laquelle la supraconductivité peut varier, i.e. sur laquelle la densité de paire d'électrons supraconductrices peut varier : ζ et λ_1 sont proportionnelles à $(T_c - T)^{-1/2}$, donc $K = \lambda_1 / \zeta$, appelé paramètre de Ginzburg -Landau est une constante. Cette constante est caractéristique du type du supraconducteur et la valeur critique est $(1/2)^{1/2}$.

$K < (1/2)^{1/2}$ matériau supraconducteur de type I.
 $K > (1/2)^{1/2}$ matériau supraconducteur de type II.

Qualitativement, cette valeur peut être estimée en comparant l'énergie gagnée en faisant pénétrer le champ magnétique, sur une dimension caractéristique λ_1 à l'énergie perdue à cause de la destruction de la supraconductivité sur une dimension caractéristique ζ .

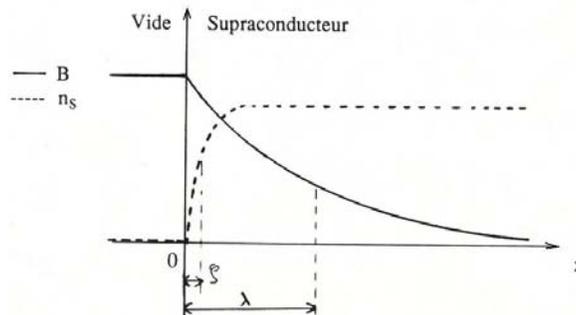


Fig. I.18 : représentation du champ et de la densité d'électrons de l'état normal à l'état supraconducteur, de la surface à une profondeur x .

I.B.3.2. La quantification du flux.

I.B.3.2.1. Comportement magnétique et réseau de vortex.

Les supraconducteurs de type II possèdent en fait deux champs critiques, H_{c1} en dessous duquel le diamagnétisme est parfait, excepté dans une fine couche à la surface, et H_{c2} au-dessus duquel le matériau cesse d'être supraconducteur et devient parfaitement amagnétique ($B = \mu_0 H$). Entre H^* et H_{c2} , le matériau est supraconducteur mais dans un état dissipatif (verre de Vortex). Entre ces deux champs critiques, le diamagnétisme n'est pas parfait et le champ magnétique pénètre dans le matériau par quantum de flux formant un réseau de vortex ordonné (Figure I.19).

Dans la pratique, H_{c1} est très petit devant H_{c2} et peut être négligé devant les champs magnétiques de travail. Le supraconducteur peut alors être considéré comme amagnétique entre H_{c1} et H_{c2} (Figure I.20). Cette hypothèse sera utilisée dans toute la suite de ce mémoire, et on aura toujours $B = \mu_0 H$.

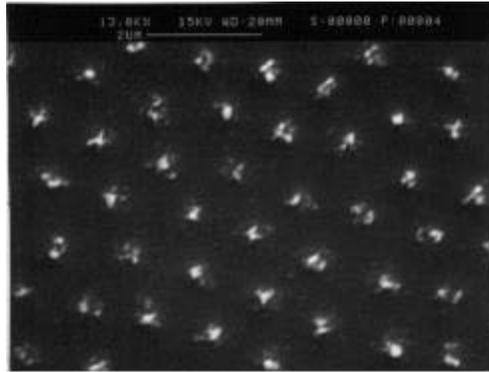


Fig. I.19 : Réseau de vortex obtenu avec de fines particules ferromagnétiques (en blanc) (K. Runge, CNRS - CRTBT).

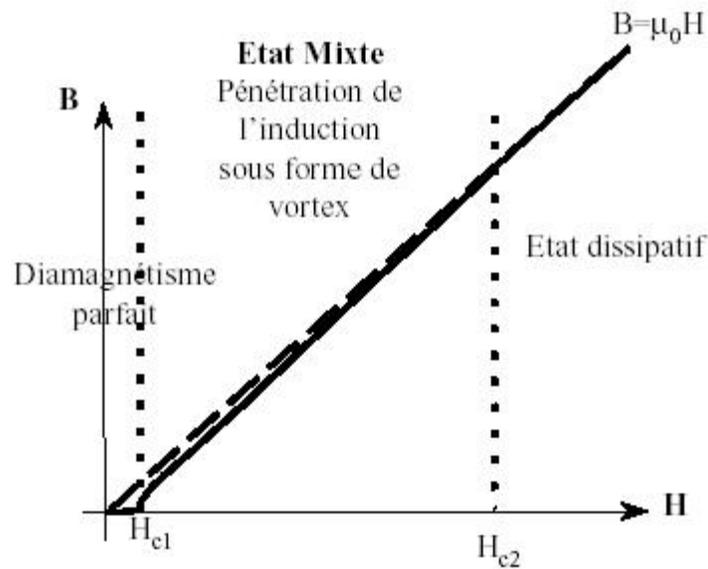


Fig. I.20 : Induction magnétique dans les supraconducteurs de type II.

Pour les supraconducteurs de type II, sous un champ extérieur appliqué supérieur à H_{c1} , le champ magnétique pénètre à l'intérieur de la masse à travers des tubes appelés vortex. Ces vortex ont un rayon caractéristique de l'ordre de λ_1 , puisqu'ils représentent typiquement une variation de champ magnétique à l'intérieur d'un supraconducteur (figure I.21).

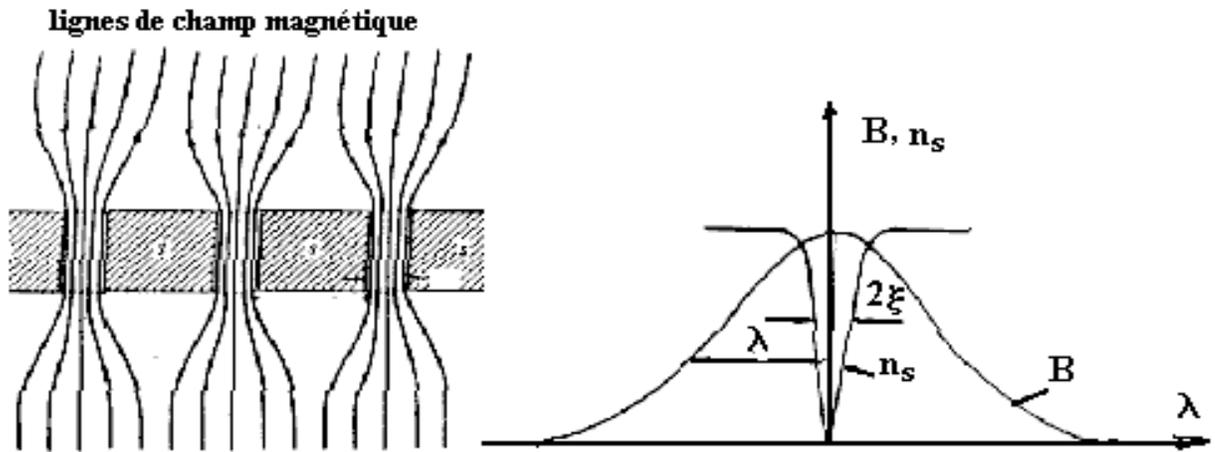


Fig. I.21 : représentation structurale de vortex

Le flux magnétique à travers un vortex ne peut pas prendre n'importe quelle valeur (figure.21, I.22a), mais il est quantifié :

$$\int \vec{A} \cdot d\vec{l} = \oint \text{rot} \vec{A} \cdot d\vec{S} = \oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = n\Phi_0 = n \cdot (h/2e) = n \cdot (2 \cdot 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2)$$

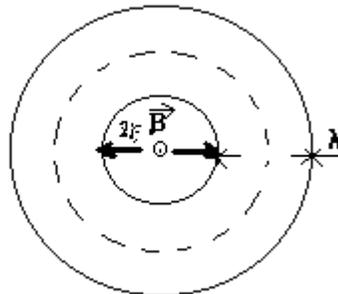


Fig. I.22a : représentation structurale d'un vortex (vue du sommet)

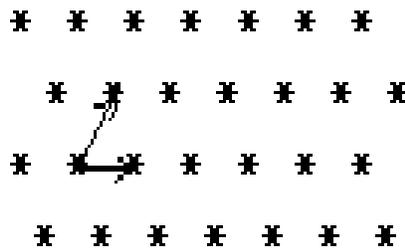


Fig. I.22b : représentation d'un réseau dans le plan

Les vortex, à l'intérieur d'un supraconducteur, s'arrangent selon un réseau triangulaire (figure I.20b). La prédiction de cette configuration est due à Abrikosov [4,5] on parle souvent du réseau de vortex sous le nom de « réseau Abrikosov ».

On remarque que :

1) La mesure de Φ_0 est une preuve directe de l'existence des paires d'électrons, car le facteur 2 est la conséquence de la charge $2e$ d'une paire.

2) Pour des raisons énergétiques (l'énergie d'un vortex est égale à la somme de son énergie magnétique plus l'énergie des courants superfluides qui écartent le champ), le flux magnétique à travers un vortex est exactement égal à Φ_0 ($n=1$). IL est plus favorable de créer deux vortex ayant chacun $n=1$, qu'un seul vortex avec $n=2$. La raison est que l'énergie d'un vortex est proportionnelle au carré du flux du champ magnétique. Donc :

$$\begin{array}{l} \text{Deux vortex} : \quad \text{Energie} = 2 (\alpha (T) \cdot \Phi_0^2) \\ \text{Un vortex} : \quad \text{Energie} = \alpha (T) (\Phi_0^2)^2 \end{array}$$

3) Si on prend un cylindre supraconducteur non connexe, alors de la même façon le flux qui traverse le cylindre en son centre est quantifié, avec n en général différent de 1.

Deux vortex à l'intérieur de la masse d'un supraconducteur ont une énergie d'interaction positive, donc ont tendance à se repousser (voir l'analogie entre deux aimants parallèles et orientés dans le même sens). Cela est logique car s'ils s'attiraient, ils se rapprocheraient jusqu'à ne former qu'un seul vortex de flux $2\Phi_0$. La force de répulsion est $F(r) = j(r) \wedge \Phi_0$. Pour augmenter le nombre et la densité des vortex, il faut augmenter le champ magnétique appliqué. Mais si on fait circuler dans le supraconducteur un courant de densité j , ce courant va aussi créer une force sur les vortex et tendre à les faire bouger [6]. Or, si les vortex bougent en fonction du temps, il y a variation du flux de champ magnétique en un point donné de l'échantillon, donc création d'une force électromotrice et d'un champ électrique E . ; $J \cdot E$ = énergie de dissipation = résistivité.

L'astuce est donc de créer des défauts (éventuellement artificiellement) qui vont ancrer les vortex et les empêcher de se mouvoir. Ainsi, même lors du passage d'un courant électrique il n'y aura pas de dissipation. Bien sûr, il faut que la force d'ancrage soit plus intense que la force d'interaction avec le courant. L'une des astuces n pour créer des points d'ancrages, est d'introduire uniformément des défauts parasites non supraconducteurs, sur lesquels les vortex vont venir naturellement se loger, puisqu'ils n'auront pas à détruire la supraconductivité en cet endroit pour exister. C' est ce qui nous à permit par la suite dans notre recherche de jouer sur la variation de la stœchiométrie durant l' élaboration des poudres pour la fabrication de la phase (Bi-2212, Bi-2.2,1.8,1,2) c' est l' exemples que l' on montre dans ce travail.

I.B.4. La théorie B. C. S. (Bardeen Cooper Schrieffer (1957)).

C'est la théorie microscopique qui explique exactement ce qui se passe, et donne l'origine physique de la supraconductivité classique. Cooper montre en 1956 que si on prend une mer d'électrons avec des interactions colombiennes répulsives classique, dans laquelle on rajoute

deux électrons qui auraient une interaction attractive (d'origine non déterminée) entre eux, alors la situation est plus stable que si l'interaction était répulsive. Par ailleurs, on avait remarqué expérimentalement depuis longtemps la température critique T_C d'un composé dépendait fortement des isotopes employés pour élaborer le matériau, selon une loi $T_C \propto M^{-0.5}$ où M est la masse de l'isotope : c'est l'effet isotopique. A priori ce phénomène n'est pas évident, puisque ce sont les électrons qui entrent en jeu pour la supraconductivité. Puisque la masse des ions est importante, il faut en conclure qu'ils jouent un rôle dans la supraconductivité, par l'intermédiaire des phonons.

En fait, l'idée n'est pas de rajouter deux électrons à la mer d'électrons, mais d'en prendre deux déjà existant, pour former la paire liée. Rappelons que des particules de spin demi-entiers, appelé fermions, ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique (voir les électrons de l'atome de Bohr), à l'inverse des particules de spin entier, les bosons, qui peuvent se condenser dans le même état quantique fondamental d'énergie minimum. Un électron est un fermion (de spin 1/2), une paire d'électrons est un boson de spin (0 ou 1).

En dessous d'une certaine température (T_C), il se crée une énergie potentielle d'interaction négative entre les électrons, qui s'attirent donc désormais entre eux, et se lient deux à deux. Comme ces paires d'électrons sont des bosons, elles se trouvent toutes dans le même état quantique fondamental.

Pour expliquer l'origine de l'interaction attractive, imaginons un électron en mouvement dans un cristal formé d'ions (desquels sont issus les électrons). Sur son passage, les ions sont attirés (interaction Colombienne classique) vers l'électron. Lorsque celui-ci poursuit son chemin, les ions reviennent à leurs places de manière relativement lente (par rapport à la vitesse des électrons), car ils sont beaucoup plus lourds (intervention de la masse M des ions). Un deuxième électron, qui passe à proximité de cet excès local de charges positives, est attiré, alors que le premier est déjà loin...

Donc il se crée une attraction positive entre deux électrons, via les phonons du réseau. On donne le nom de phonon à la propagation des oscillations des ions autour de leur position d'équilibre. Ce ne sont en fait que des ondes sonores. La grandeur transmise dans cette propagation, c'est la quantité de mouvement (voir les oscillations d'un bouchon de liège à la surface de l'eau). Pour certaines fréquences de vibrations de ces phonons, l'interaction entre deux électrons peut être attractive. C'est bien sûr loin d'être systématique.

On note qu'historiquement, les paires d'électrons sont appelées paires de Cooper. Les paires de Cooper ont une quantité de mouvement nulle, i.e. les deux électrons du couple ont une quantité de mouvement égale et opposée. La longueur de cohérence ξ représente physiquement la distance moyenne entre les deux électrons de la paire de Cooper. On comprend donc intuitivement qu'on ne puisse pas détruire la supraconductivité sur une distance inférieure à ξ .

Les prédictions de la théorie BCS (T_C ne dépasse pas 40K) sont contredites par les nouveaux supraconducteurs à haute T_C . Cependant, d'autres théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de couplage :

- 1) Théorie RVB (Resonating Valence Bond) [7].
- 2) Théorie BCS modifiée [8,9].
- 3) modèles de la polarisation atomique des excitons, du spin bags, de fluctuations de spin [10,14].
- 4) théorie des bipolarons [15].

Certains auteurs [16] relient la supraconductivité à haute T_C au bas dimensionnement de la structure. Cette théorie considère la T_C proportionnelle au nombre de couches $\{\text{Cu-O}_{2.5}\}$ constituant les plans de conduction. Cava et al [17] proposent un modèle de transfert de charges depuis les chaînes $\{\text{Cu-O}_2\}$ vers les plans de conduction $\{\text{Cu-O}_{2.5}\}$ en passant par la liaison $\text{Cu}(2)\text{-O}(1)$. La T_C varie alors avec le taux plus ou moins important d'oxygène sur le site O (4).

I.B.5. Description des états normal et supraconducteur et leur relation

I.B.5.1. L'état normal est caractérisé par :

L'intérêt pour l'étude de l'état normal est d'élucider l'origine de la supraconductivité dans les cuprates : pour comprendre quel type de condensation autorise la supraconductivité, il faut savoir quel état lui donne naissance. Au delà de cette motivation initiale, l'état normal des plans CuO_2 constitue en soi une physique très riche, car ces plans manifestent des propriétés à la croisée de plusieurs thématiques très actuelles dans la physique de la matière condensée. D'une part, la bidimensionnelle des plans CuO_2 permet de tester une situation intermédiaire entre un métal classique à trois dimensions et un liquide de Luttinger à une dimension (organiques, fils quantiques, ...).

D'autre part, la présence de corrélations plus ou moins fortes selon le dopage permet de tester les spécificités d'un système corrélé par rapport à un liquide de Fermi : comment un liquide de Fermi résiste-t-il à l'augmentation progressive des corrélations ? Cela explique certainement pourquoi tant de physiciens travaillent encore, vingt ans après leur découverte, sur les cuprates, sans jamais même mesurer l'état supraconducteur.

Aucun modèle théorique n'a pu jusqu'à présent expliquer de façon cohérente à la fois les propriétés de l'état normal et de l'état supraconducteur dans les cuprates. Plusieurs axes ont été suivis, avec plus ou moins de succès. Une revue complète des différentes approches théoriques est hors du propos. Il a été proposé un bref passage de quelques modèles, qui permettra de mettre en évidence la diversité des mécanismes proposés pour l'état normal et pour la supraconductivité [18, 19-21]

Donc, la compréhension de l'état normal est un préalable obligé pour décrire l'état supraconducteur. Les niveaux d'énergie électroniques des plans CuO_2 sont représentés sur la figure. I.23. En l'absence de dopage, dans un modèle de bande ne tenant pas compte des corrélations, les plans CuO_2 devraient être métalliques à demi-remplissage, par délocalisation des trous 3d sur site cuivre. En réalité, ces plans sont antiferromagnétiques, chaque trou 3d étant localisé sur son cuivre. Cela prouve que la répulsion Coulombienne est suffisamment forte pour interdire la délocalisation des trous.

Les corrélations doivent être prises en compte. Une description par un Hamiltonien dit d'Hubbard permet de prendre en compte ces corrélations. Un tel Hamiltonien contient des termes d'énergie cinétique, de répulsion coulombienne U entre trous sur un même site, et de saut t entre sites proches voisins. Pour le plan CuO_2 , il faut faire intervenir les orbitales d du cuivre et p de l'oxygène. Ce modèle contient beaucoup de paramètres.

Une première simplification consiste à réduire cet Hamiltonien à 3 bandes à un problème à une bande. Zhang et Rice montrent qu'on peut considérer une nouvelle entité de base pour l'Hamiltonien: un singulet entre le trou localisé sur un cuivre et un trou dopé délocalisé sur les 4

oxygènes voisins [22]. Dans cette hypothèse, l'Hamiltonien effectif pour ce singulet se réduit à un Hamiltonien de type t-J, contenant un terme de couplage antiferromagnétique J de type Heisenberg entre spins proches voisins, et un terme de saut t entre sites proches voisins. Ce modèle est équivalent à un modèle de Hubbard à une bande où $J=4t^2/U$.

A partir de ces Hamiltonien à une ou trois bandes, plusieurs types de descriptions théoriques ont été envisagées, qu'on peut classer en trois catégories : les modèles de corrélation forte, les modèles de corrélation faible, et les modèles ne tenant pas directement compte des corrélations.

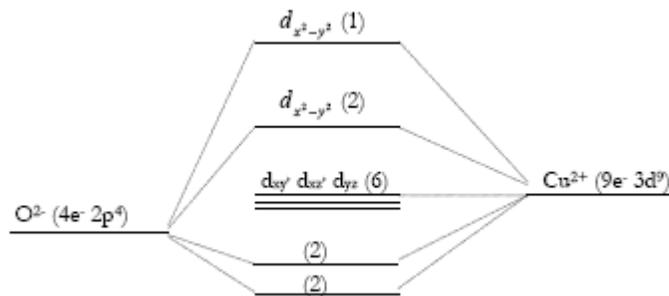


Fig. I.23 : niveaux d'énergie électroniques dans un plan CuO_2 (entre parenthèses, nombre d'occupation du niveau) [23]

a) Description en terme de corrélations faibles.

Une première catégorie de modèles suppose que les corrélations sont suffisamment faibles pour être traitées en perturbation d'un état métallique, autrement dit $U \ll t$. Parmi ces modèles, le groupe de Pines développe une approche phénoménologique de « Liquide de Fermi presque antiferromagnétique » où les propriétés du système sont déduites des expériences de magnétisme [24].

L'état normal est décrit par une susceptibilité généralisée RPA dominée par les fluctuations antiferromagnétiques. Une approche semblable est proposée par Moriya à partir d'un modèle d'antiferromagnétisme itinérant à deux dimensions [25].

D'autres modèles utilisent les propriétés spécifiques de la surface de Fermi et du remplissage de la bande pour expliquer les anomalies dans les cuprates : singularités de Van Hove [26], Liquide de Fermi emboîté (« nesté »)[27], etc...

b) Description en termes de corrélations fortes.

Si les corrélations sont supposées fortes, le système ne peut pas être considéré comme un liquide de Fermi. Le concept de quasi-particule perd son sens. Un autre formalisme doit être développé, caractéristique des fortes corrélations et de la basse dimensionnalité.

Anderson propose un modèle dit « RVB » où les degrés de liberté de spin et de charge des trous sont indépendants [21]. Les spins forment un ensemble de fermions appelés spinons, et les charges un ensemble de bosons appelés holons. Cette approche est inspirée des liquides de Luttinger dans les systèmes unidimensionnels.

Un modèle suggéré par Nagaosa et Lee utilise les mêmes concepts en ajoutant l'invariance de Gauge locale qui induit des fluctuations autour de la solution de champ moyen [28].

c) D'autres approches.

D'autres modèles ne s'inscrivent dans aucune des deux catégories. Nous avons traité dans l'annexe quelque modèle. Pour terminer, on résume les expressions analytiques proposées par différents modèles pour décrire la variation de la résistivité dans le plan (a, b) en fonction de la température au dessous de T* (tableau I.3). Entre autres, Varma propose une approche phénoménologique où l'échelle de basse énergie du système est dominée par la température, et non par une échelle intrinsèque [29].

La polarisabilité de spin suivrait une loi du type $\sim \omega/T$ jusqu'à des valeurs de ω proche de T, pour être constante au delà. Dans ce cas, le poids spectral des quasi-particules caractéristiques des liquides de Fermi tend logarithmiquement vers zéro près du niveau de Fermi. Le système n'est plus un liquide de Fermi, mais un «liquide de Fermi marginal ». Les corrélations magnétiques ne sont pas, dans ce cas, explicitement tenues en compte.

Modèle	$\rho(T)$	Mécanisme d'interaction
« t-J » champ moyen [30]	$\Delta\rho/\rho=(T-T^*/T^*)^{1/2}$	Diffusion des holons par des spinons
« t-J » [31]	$\rho(T)\sim T[1-c(1-T/T^*)^d]$	Diffusion des holons par des fluctuations de champ de jauge
Ruban de charge [32]	$\rho(T)\sim\rho_0'''+c T \exp(-\Delta/T)$	Transport quantique 1D dans les rubans de charges, avec ouverture du gap de spin
Couplage selon c et dans le plan (a, b) [33]	$\rho(T)\sim\rho_0'''+b \exp(-\Delta U^*/T)$	Diffusion des quasi-particules dans le plan (a, b) par l'échange de charge selon c

Tableau I.3 : Les prévisions théoriques de la variation de la résistivité au-dessous de T

I.B.5.2. L'état supraconducteur est caractérisé par :

- ☉ Le fluxon possède bien la bonne valeur $\Phi_0 = h / 2 e$, donc on apparie aussi les électrons dans les SHTC.
- ☉ On met en évidence l'existence d'un réseau de vortex d'Abrikosov: ce sont des supraconducteurs de type II.
- ☉ Le saut de chaleur spécifique à la transition est vu très difficilement, donc on ne peut pas dire grande chose.
- ☉ L'existence d'un gap (zone d'énergie interdite) est contestée. Les mesures effectuées pour déterminer sa valeur sont très disparates, mais ne collent que très rarement avec les prédictions de BCS.
- ☉ Le nombre de porteurs: 10^{21} , donc beaucoup plus faible que dans un bon métal (10^{23}).
- ☉ La longueur de pénétration de London à température nulle est de l'ordre de 1000-2000 Å. Or BCS dit que plus le nombre de porteurs est faible, plus λ_L est élevée, ce qui n'est pas le cas.

- ⊙ Pas où peu d'effet isotopique (e. g. sur La_2CuO_4 petit effet isotopique si on change l'oxygène, pas d'effets si on change le cuivre).
- ⊙ La longueur de cohérence est extrêmement faible est très anisotrope:
 $\zeta_c = 5-10 \text{ \AA} < c!$
 $\zeta_{a-b} = 20-40 \text{ \AA}$ à température nulle.
- ⊙ Les champs critiques supérieures sont donc élevés ($B_{C2} = \Phi_0 / 2\pi \cdot \zeta^2$), quelques centaines de Teslas (non mesurables), donc les champs critiques de première pénétration H_{C1} sont faibles ($B_C = 0.8-1 \text{ T}$)
- ⊙ Le paramètre de Gainsbourg- Landau: $K = 50-100$.
- ⊙ Une question importante qui se pose concernant l'origine du couplage qui permet la formation des paires de Cooper.

Différents types de mécanismes pourraient relier la supraconductivité dans les cuprates. Les modèles de corrélation faible expliquent en général la supraconductivité par analogie avec le modèle BCS. Dans BCS, la paire de Cooper peut exister grâce à l'attraction entre électrons médiée par les phonons [26]. Dans les modèles se basant sur les corrélations antiferromagnétiques, c'est une attraction de type magnétique qui permettrait aux électrons de s'apparier. Quand le dopage augmente dans la phase sur dopée, un calcul utilisant des corrections de vortex permet de montrer que la supraconductivité apparaît à une T_c qui augmente. Par contre, au delà d'un dopage optimal, les corrélations magnétiques responsables de la supraconductivité sont trop faibles et la T_c chute à nouveau. Les modèles de corrélation forte avec séparation spin-charge prédisent la supraconductivité quand il y a condensation des holons et des spinons à la fois.

Le pseudo gap de spin serait une signature de l'appariement des spinons seulement, et la supraconductivité une signature de l'appariement conjugué des spinons et des holons. Plusieurs autres types de modèles existent. Il existe des modèles adaptant le concept de couplage avec les phonons, de type BCS, aux particularités des cuprates.

D'autres approches se basent sur les polarons, objets décrivant la distorsion introduite par le mouvement d'un électron dans un cristal. Une théorie à partir de bipolarons, consistant en un appariement de deux polarons, est notamment proposée pour expliquer les propriétés des cuprates (Mott, 1990; Alexandrov, 1994).

Aucun modèle théorique n'a pu jusqu'à présent expliquer de façon cohérente à la fois les propriétés de l'état normal et de l'état supraconducteur dans les cuprates. Plusieurs axes ont été suivis, avec plus ou moins de succès. Une revue complète des différentes approches théoriques est hors du propos de cette thèse. Nous proposons une classification sommaire de quelques modèles, qui permettra de mettre en évidence la diversité des mécanismes proposés pour l'état normal et pour la supraconductivité [34]

I.B.6. Comportement infrarouge du système.

Pour exciter les électrons, il faut une certaine énergie minimum $\hbar \cdot \omega_c = \Delta$ qui leur permette de franchir le gap Supra.

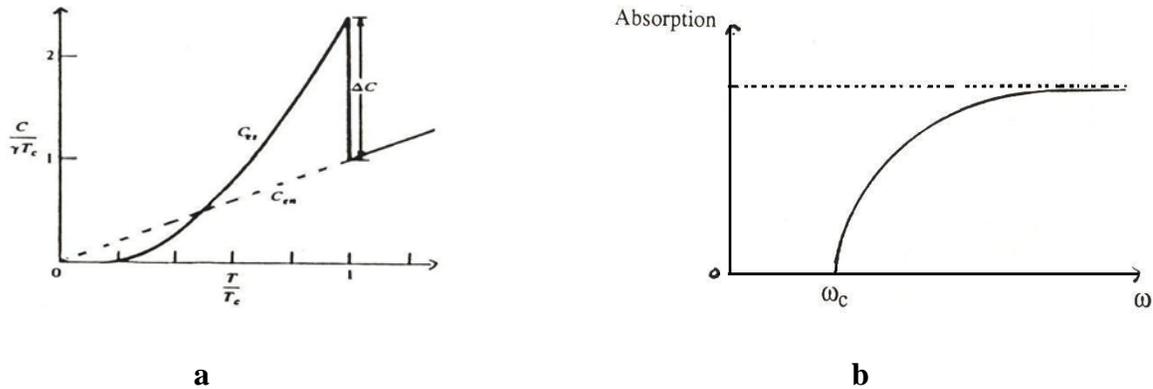


Fig. I.24 : a) représentation de la chaleur spécifique en fonction de la température
 b) absorption en fonction de la fréquence de vibration des phonons

I.B.7. Mesure de la chaleur spécifique.

Discontinuité à la transition du second ordre pour une température $T = T_c$ $C = \gamma T$ (contribution électronique. Les supraconducteurs sont métalliques à température ambiante. En dessous de T_c , $C = C_{te} \exp(-\Delta/kT)$ où Δ est la largeur de la bande d'énergie interdite.

I.B.8. Conductivité thermique.

La conductivité thermique due aux électrons disparaît avec la température (figure I.25). Le nombre d'électrons effectifs participant au phénomène se réduit. $K = K_{réseau} + K_{électrons}$

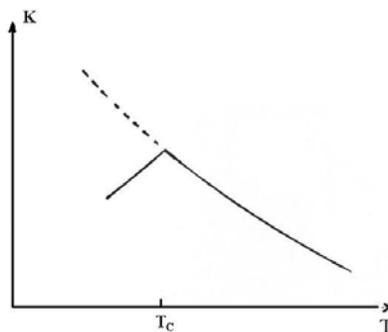


Fig. I.25 : représentation de la conductivité thermique de l'énergie permettant l'effet Tunnel

I.B.9. Effet tunnel.

On provoque cet effet par une jonction métal /isolant /supraconducteur représenté Figure I.24 a, b, c appliquons une différence de potentiel, qui génère aux électrons une énergie supplémentaire $E = qU$, qui, suivant sa valeur, peut être suffisante pour permettre l'effet tunnel :

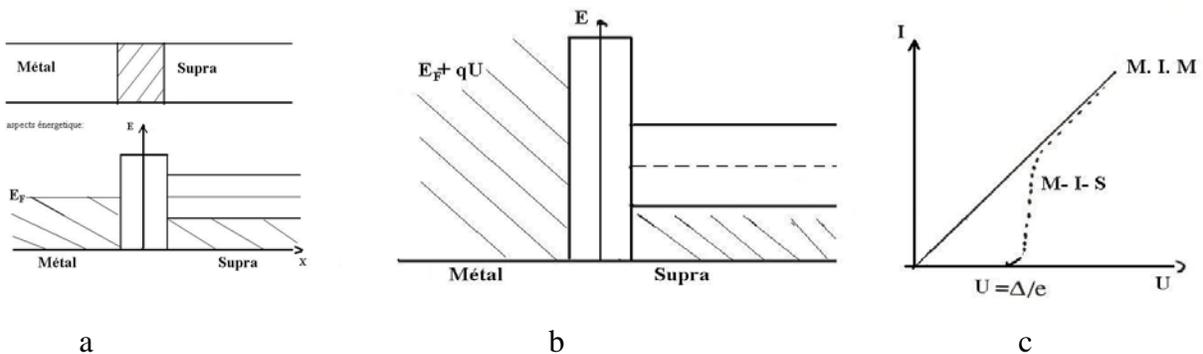


Fig. I.26 : représentation de l'énergie permettant l'effet Tunnel.

E étant le champ électrostatique et q la charge de l'électron et U la différence de potentielle appliquée [35]. L'effet tunnel est un processus résultant de la nature ondulatoire de l'électron. Le supraconducteur est alors décrit comme un semi-conducteur de gap 2Δ . Dans ce modèle, la barrière est supposée idéale et d'énergie très supérieure aux énergies caractéristiques des métaux et supraconducteurs mis en jeu. Il permet cependant d'obtenir une description qualitative et simple de l'effet tunnel cohérent aux résultats obtenus avec les supraconducteurs conventionnels.

I.B.10. Effet Josephson.

Cet effet Josephson a été prédit en 1962 par B. D. Josephson [36] et observé expérimentalement par Anderson et Rowell en 1963 [37]. Lorsque deux supraconducteurs sont séparés par une zone suffisamment fine, où le paramètre d'ordre est affaibli, il y a recouvrement des deux fonctions d'onde, il y a alors échange des paires de Cooper.

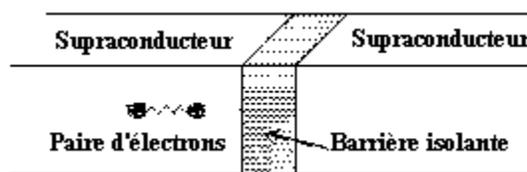


Fig. I.27 : - La jonction Josephson.

Il est observé dans les structures:

- SIS (supraconducteur – isolant - supraconducteur)
- SMS (supraconducteur – métal normal - supraconducteur).
- Deux supraconducteurs séparés par une zone plus étroite que la longueur de cohérence
- 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.

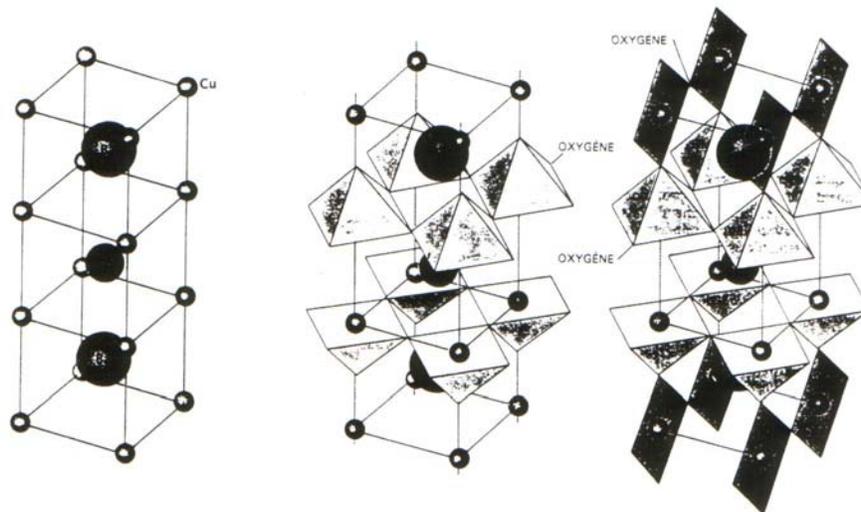
I.B.11. Structure cristallographique

Introduction

Le système Bi-Sr-Ca-Cu-O comporte trois phases supraconductrices de type: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $n = 1, 2, 3$ dont les températures critiques de transition sont données dans le Tableau I.4. La même année M. Takano et al montrent qu'une substitution partielle du Bi par le Pb facilite la formation de la phase à haute T_c (110 K), ils parviennent ainsi à transformer 85 % vol. de leur précurseurs en phase Bi, Pb (2223) [38]. La structure cristallographique de tous les nouveaux supraconducteurs à hautes températures critiques se déduit de la structure pérovskite ABO_3 (type SrTiO_3), qui est la suivante:



L'exemple de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: empilement de trois mailles pérovskite élémentaires, avec un défaut de deux atomes d'oxygène ($3A = (\text{Y} + 2\text{Ba})$, $3B = 3\text{Cu}$, $9\text{O} = 9\text{O} - 2$ défauts). On retrouve donc systématiquement dans tous les nouveaux supraconducteurs, le plan Cu-O_2 , à l'intérieur desquels la supraconductivité semble favorisée.



I.B.11.1. L'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

La majorité des oxydes supraconducteurs à base de cuivre sont regroupés dans une formulation générale $(\text{ACuO}_{3-x})_m (\text{A}'\text{O})_n$ [39] où $(\text{ACuO}_{3-x})_m$ représente la couche pérovskite (avec m empilements de feuillets de type pérovskite) et $(\text{A}'\text{O})_n$ une couche de type Na Cl (avec n empilements de feuillets A'O) (Figure I.28). X représente la non-stœchiométrie en oxygène à l'intérieur des couches pérovskites.

Matériaux	Température critique (K: Kelvin)
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	40
La _{2-x} Ba _x CuO ₄	
La ₂ CuO _{4+y}	
Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}	90
TR ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}	
Y ₁ Ba ₂ Cu ₄ O ₈	80
Y ₁ Ba ₂ Cu _{3.5} O ₇	20-70
Bi ₂ Sr ₂ Cu ₁ O ₆	7-20
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O ₈	80
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
Ti ₂ Ba ₂ Cu ₁ O ₆	80
Ti ₂ Ba ₂ Ca ₁ Cu ₂ O ₈	110
Ti ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125
Ti ₂ Ba ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₂	110-130

Tableau I.4: Températures critiques de transition de différentes combinaisons d'alliages

I.B.11.2. Dépendance des couches pérovskites selon n :

Les couches pérovskites dépendent de la valeur de n :

n=1: la couche pérovskite (CuO₃)_∞ est formée d'octaèdres CuO₆ joints par les sommets.

n=2: la double couche pérovskite (CuO_{2.5})_∞ est formée de pyramides CuO₅ joints par les sommets et séparées par un plan d'ions calcium en coordination 8.

n ≥ 3: Entre les couches de pyramides s'intercalent (n-2) plans (CuO₂)_∞ de groupements carrés plans CuO₄ joints par les sommets. Deux plans CuO adjacents sont séparés par un plan contenant l'ion calcium.

Cet arrangement structural permet de réaliser un inter croissance de couches pérovskites déficitaires en oxygène avec des couches d'autres types d'alliages ajoutés comme par exemple Na Cl [40]. Les oxydes supraconducteurs à base de bismuth sont observés pour n=3, de formule générale : Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} .

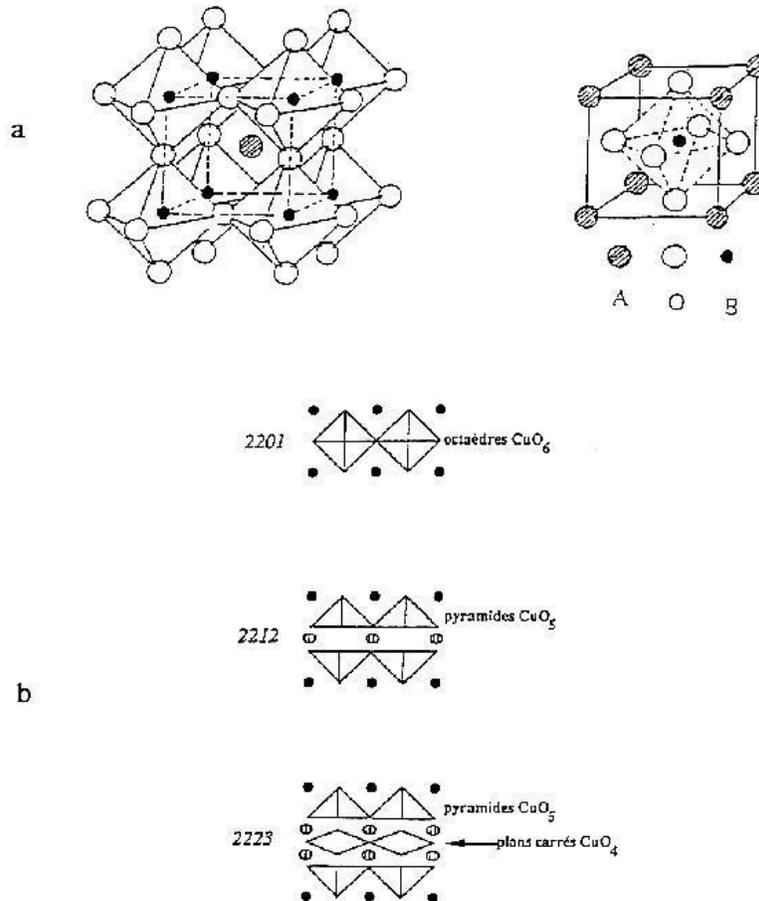
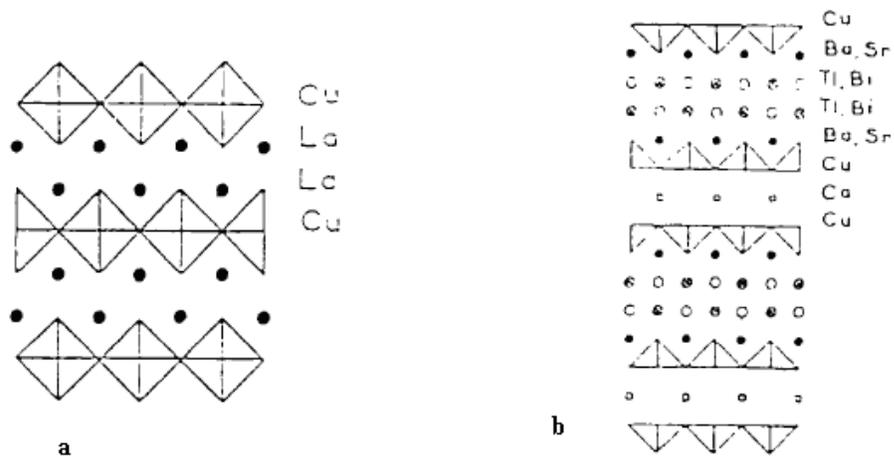


Fig. I.28 : Structure des supraconducteurs à base de cuivre a) Structure pérovskites ABO_3 . b) feuillet supraconducteur dans les trois composés.



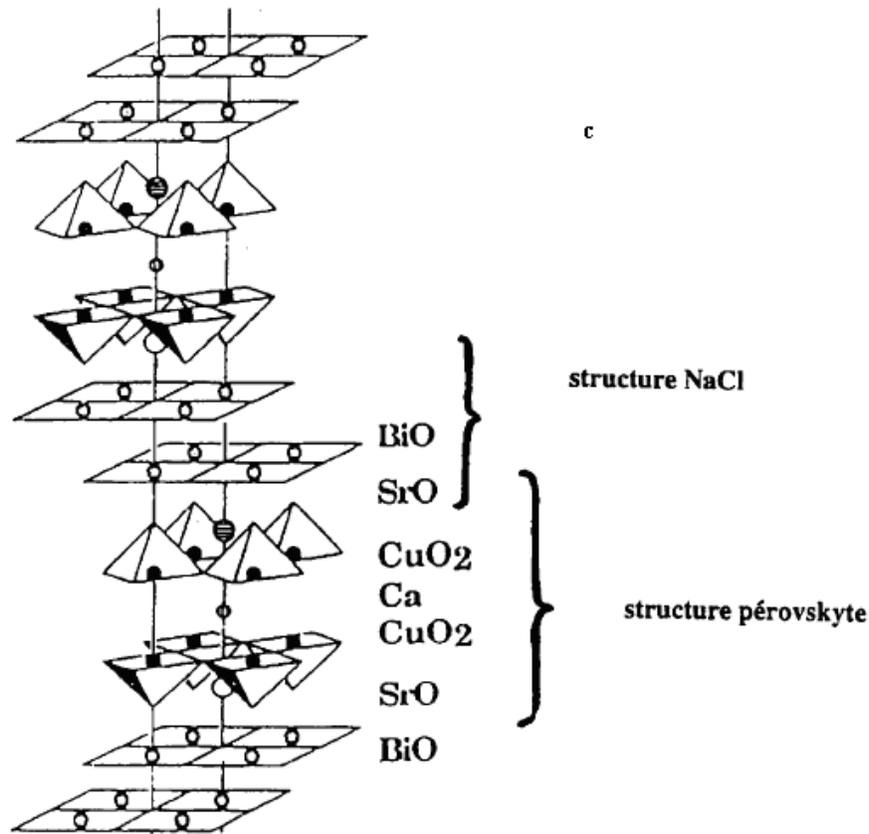


Fig. I.29 : Structure fondamentale des cuprates supraconducteurs. a) Représentation schématique de la structure type La_2CuO_4 ($n=2$) , b, c) Représentation schématique de la structure type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$)

On retrouve aussi la structure des trois composés existant dans cette série [41-42].

- * $n=1$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$ (nommée 2201), $T_c \sim 20\text{K}$
- * $n=2$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (nommée 2212), $T_c \sim 90\text{K}$
- * $n=3$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (nommée 2223), $T_c \sim 110\text{K}$

D'autres structures ne peuvent être interprétées par la formulation $(\text{ACuO}_{3-x})_m (\text{A}'\text{O})_n$, telles $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [43] et $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ [44]. La structure d' $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ est un inter croissance de la structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ avec celle de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La structure de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ dérive de celle de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (files de Cu en carré plan sont remplacées par des doubles files où les CuO_4 sont liés entre eux par les côtés).

Des études par diffraction X [45] et par diffraction des neutrons [46] ont montré que les phases supraconductrices de la série $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{O}_{2n+4}$ cristallisent dans les mailles pseudo-orthorhombique (2201) et orthorhombique (2212 et 2223) avec :

$$\begin{aligned}
 a \sim b \sim 5,40 \text{ \AA} &= a_p \sqrt{2}, c = 24 \text{ \AA} & (2201) \\
 a \sim b \sim 5,40 \text{ \AA} &= a_p \sqrt{2}, c = 30,76 \text{ \AA} & (2212) \\
 a \sim b \sim 5,40 \text{ \AA} &= a_p \sqrt{2}, c = 37,1 \text{ \AA} & (2223)
 \end{aligned}$$

a_p est le paramètre de la pérovskite cubique. La diffraction électronique a révélé dans ces structures, l'existence de modulations incommensurables qui sont dues à une déformation régulière de la structure (variation périodique des paramètres du cristal (a, b, c) sans que la période associée (q) ne soit en rapport simple avec la période du réseau. Les distorsions au sein du réseau donnent, alors à la structure un aspect moduler qui rend la structure, en fait un peu complexe.

I.B.11.3. Diagramme de phase.

Le diagramme de phase quaternaire du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ nous donne d'importantes informations sur la synthèse et le frittage du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Beaucoup de travaux [47-49] ont été réalisés pour établir le diagramme de phases et les résultats sont encore incomplets.

I.B.11.3.1 Systèmes binaires.

a) CaO, CuO (Fig. I.30). Dans le système binaire CaO, CuO , selon Teske et Muller -Buschbaum [50], une seule phase intermédiaire Ca_2CuO_3 existe. Le composé CaCu_2O_3 est stable au dessus de 950° et un traitement thermique à 965° de ce composé montre la phase Ca_2CuO_3 et du CuO , la phase CaCu_2O_3 est présent à 1000°C .

b) SrO-CuO . Dans de ce type de système [51], une coexistent de trois composés Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 et une phase $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

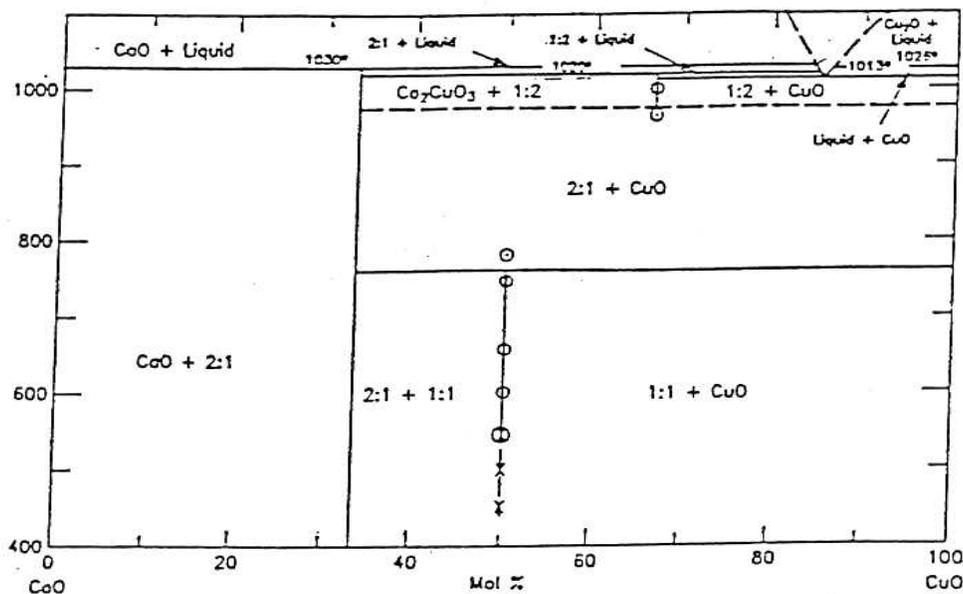


Fig. I.30 : Diagramme de phase du système pseudo-binaire CaO-CuO (d'après S, Roth et al)[43]

I.B.11.3.2. Systèmes ternaires

a) SrO-CaO-CuO (Fig.I.31a). Le système [47] est caractérisé par trois séries de solutions solides au rapport (Sr, Ca) : Cu = 2 : 1, 1 : 1 et 14:24. Deux autres phases sont rapportées : une phase binaire CaCuO_2 et une phase ternaire $\text{Sr}_x \text{Ca}_{1-x} \text{CuO}_2$ ($x \sim 0.15$).

b) SrO - Bi_2O_3 -CuO. Le diagramme de phase ternaire proposé par R.S.Roth et al. [52] à 900° C. Dans ce système deux phases ont été rapportées: $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{CuO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$. Le sommet du diagramme correspond aux compositions 50 SrO : 35 (1/2 Bi_2O_3) : 15 CuO.

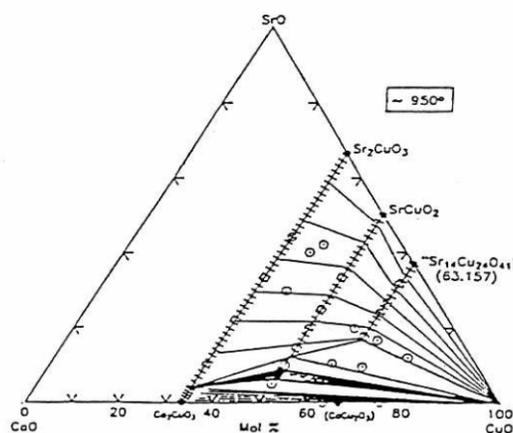
c) $\text{BiO}_{1.5}$ - 1/2 SrO-1/2 CaO - CuO. (Fig. I.31b) .Dans ce système, le diagramme de phase peut se décomposer en quatre parties :

- région riche en $\text{BiO}_{1.5}$: phase CuBi_2O_4 .
- région riche en SrO CaO : phase CaO
- région pauvre en CuO : phase SrBi_2O_4
- centre du diagramme : les phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ et (Sr, Ca) CuO_x .

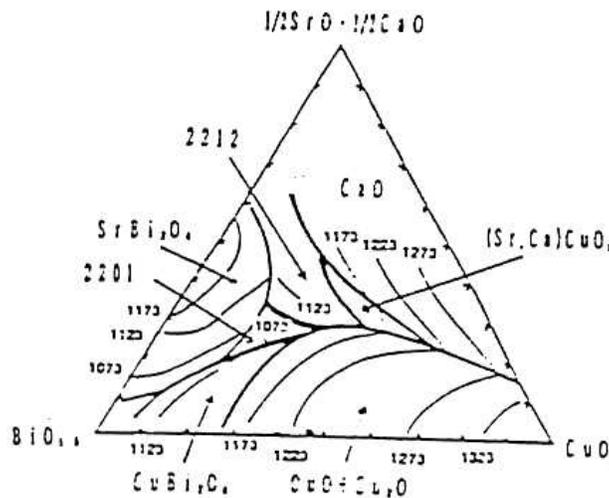
La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ est observée dans la région où la température du liquidus est inférieure à 1073 K.

I.B.11.3.3. Système quaternaire Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO.

Le diagramme de phase établi par P. Strobel et al. [49] dans l'intervalle de température 825°C - 1100°C sous air, montre une coexistence de neuf phases solides différentes [42]. Les lignes de transformations et de fusion des trois phases supra conductrices : n = 1, 2,3 sont localisées en dessous de 900°C [42]. A 855°C environ (en dessous du solidus), la séquence des {n} phases stables est {1} , {1} +{2} , {2} , {2}+{3} et {3}. Aux températures supérieures à 900°C, on observe principalement du CuO, $(\text{Ca, Sr})_2\text{CuO}_3$ et $(\text{Ca, Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_y$. Ces phases non supraconductrices appartiennent au système ternaire SrO-CaO-CuO. Des études antérieures [47,48] sur le diagramme quaternaire révèlent la présence d'autres phases telles : $\text{SrCa}_7\text{Cu}_8\text{O}_y$, SrCuO_2 , et de phases riches en bismuth de type $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_y$ [42]



a



b

Fig. I.31 : représentation dans le triangle de Gibbs des composés du système ternaire

a) : Diagramme de phase du système CaO-CuO (d'après S, Roth et al)[41]

b) : Diagramme de phase du système $\frac{1}{2}\{(SrO-CaO)-BiO_3\}-CuO$ (d'après Takateru) [44]

I.B.11.3.4. Système quaternaire $Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO$.

Le diagramme de phase établi par P. Strobel et al. [49] dans l'intervalle de température $825^\circ C - 1100^\circ C$ sous air, montre une coexistence de neuf phases solides différentes [42]. Les lignes de transformations et de fusion des trois phases supra conductrices : $n = 1, 2, 3$ sont localisées en dessous de $900^\circ C$ [42]. A $855^\circ C$ environ (en dessous du solidus), la séquence des $\{n\}$ phases stables est $\{1\}$, $\{1\} + \{2\}$, $\{2\}$, $\{2\} + \{3\}$ et $\{3\}$.

Aux températures supérieures à $900^\circ C$, on observe principalement du CuO , $(Ca, Sr)_2CuO_3$ et $(Ca, Sr)_{14}Cu_{24}O_y$. Ces phases non supraconductrices appartiennent au système ternaire SrO-CaO-CuO. Des études antérieures [47,48] sur le diagramme quaternaire révèlent la présence d'autres phases telles : $SrCa_7Cu_8O_y$, $SrCuO_2$, et de phases riches en bismuth de type $Bi_2Sr_3O_y$ [42].

Malgré les incertitudes sur les résultats obtenus, ce diagramme nous conduit à des informations utiles sur le comportement complexe de la température dans ce système. La présence de la phase liquide dans le domaine des températures de frittage joue un rôle majeur dans la densification et la croissance des grains. Dans l'intervalle de température $850 - 900^\circ C$, la phase $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ ($n=2$) se décompose et fond. Dans cet intervalle entre l'isotherme et la ligne curviligne, à $870^\circ C$ environ, la phase 2212 coexiste avec une phase liquide en faible proportion. Au dessus de $910^\circ C$, la phase 2212 fond complètement.

Références.

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper and J.R. Schrieffer, *phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [2] W. Meissner, R.Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, **21**, 787, (1933).
- [3] F. and H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 149**,71(1935).
- [4] A. A. Abrikosov, *Zh Eks perim. I. Teor. Fiz.* **32**, 1442 souret *phys. JETP*, 51174 (1957).
- [5] U. Essman and M. Träuble, *Phys. Letters***24A**, 526(1967).
- [6] C. P. Bean, *Phys Rev. Lett.* **8(6)**, 250 (1962).
- [7] P. W. Anderson, *science* **234**, 1196 (1987)
- [8] L. F. Mattheis, *phys. Rev. Lett*, **58**, 1028, (1987)
- [9] J. Yu et Al. *phys. Rev. Lett*, **58**, 1035, (1987)
- [10] W. A. Little, *phys. Rev.* **134A**, 1416 (1964)
- [11] V. L. Ginzburg, *Zh. Esp. Teor. Fiz* **47**, 2318, (1964)
- [12] J. R. Schrieffer, X. G. Wen et S. C. Zhang, *phys. Rev. Lett.* **60**, 944, (1988)
- [13] D. J. Scalapino, E. loh et J.E. Hirsch, *phys. Rev. B* **34** 8190 (1986)
- [14] D. J. Scalapino, E. loh et J. E, Hirsch, *phys. Rev. B* **35** 6694 (1987)
- [15] A. S, Alexandrov, J. Ranninger and S, Robaszkiewicz, *phys. Rev.*, **B 33**, 4526 (1986)
- [16] J. LABBE and J. Bok, *Europhys. Lett.*, **3**, 1225 (1987)
- [17] R. J. Cava et al, *physica c*, 153-155,560 (1988)
- [18] Dagotto E., *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 763 (1994)
- [19] supraconductivité (*J. Phys. Chem. Solids*, **54** n°10 (1993);
- [20] Fukuyama H., *Physica C* **185-189**, *Conference Summary* (1991)
- [21] Anderson P.W., *Physica C* **185-189**, 11 (1991)
* Anderson P.W., *Phys. Rep.* **250**, 329 (1995)
- [22] Zhang F.C., Rice T.M., *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988)
- [23] Fulde P., *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Series in Solid State Sciences, Springer Verlag, 100 (1991)
- [24] Millis A.J., Monien H., Pines D., *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990)
- [25] Moriya T., Takahashi Y., Ueda K., *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2905 (1990)
- [26] L abbé J., Bok K., *Europhys. Lett.* **3**, 1225 (1987)
- [27] Virsztek A., Ruvalds J., *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1990).
- [28] N agaosa N., Lee P.A., *Phys. Rev. B* **43**, 1233 (1991)
- [29] Varma C.M., Littlewood P.B., Schmitt-Rink S., Abrahams E., Ruckenstein A.E., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996(1989)
* Varma C.M., *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1081 (1993)
- [30] M. Gabay et P. Lederer, *Phys. Rev. B* **47**, 14462 (1993); M. Gabay et P. Lederer, *Physica C* **209**, 117 (1993).
- [31] M. Onoda, I. Ichinose et T. Maui, *Jour. Phys. Soc. Jap* **67** 2606 (1998); M. Onoda, I. Ichinose et T. Matsui, *cond-mat/9903243* (1999).
- [32] V. V. Moshchalkov, L. Trappeniers et J. Vanacken, *Europhys. Lett.* **46** 75 (1999); L. Trappeniers, J. Vanacken, P. Wagner, G. Teniers, S. Curras, J. Perret, P. Martinoli, J. -P. Locquet, V. V. Moshchalkov et Y. Bruynseraede, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 681 (1999).
- [33] J. Halbritter, *J. Supercond.* **11** 231 (1998).
- [34] (*J. Phys. Chem. Solids*, **54** n°10 (1993); Fukuyama, 1991; Dagotto, 1994; Anderson, 1995)
- [35] E. L. Wolf. *Principles of electron tunneling spectroscopy*, oxford University Press,(1985).
- [36] B. D. Josephson, *Phys. Lett*, 251.(1962)

- [37] P. W. Anderson and J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. 10, 230. (1963)
- [38] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, *Jap. Jour. Appl. Phys.* **27** (1988) L1041
- [39] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu. *Solid States Ionics*, 32/33 1035 (1989)
- [40] Thèse Guerrioune 1994
- [41] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. phys.*, B 68, 421 (1987)
- [42] J. M. Tarascon, W. R. Mc Kinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. M. Greene, G. W. Hull, Y. Lepage, N. Stoffel, M. Giroud, *phys. Rev. B*, 38, 8885 (1988)
- [43] P. Marsh, R. M. Fleming, M. L. Mandich, A. M. Desantolo, J. Kwo, M. Hong, L. J. Martinez, Miranda, *Nature* 334, 141, (1988).
- [44] P. Bordet, J. J. Caponi, C. Chaillont, G. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kalois, *Nature* 334, 596 (1988).
- [45] J. M. Tarascon, Y. Lepage, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Green, W. R. McKinnon, G. Hull, M. Girond, and D. M. Huang, *Phys. Rev. B* 37, 9382 (1988).
- [46] P. Bordet, J. J. Caponi, C. Chaillont, G. Chenavas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence and D. Tranqui, *Proc. Interlaken, Physica C* 153 – 155, 623 (1988).
- [47] B. Hong, J. Hahn and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. soc* 73, 1965 (1990).
- [48] B. Hong and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. soc* 74, 1045 (1991).
- [49] P. Strobel, J. C. Tolédano, D. Morin, J. Schneck, G. Vacquier, O. Monnereau, J. Preriot and T. Fournier *Physica C* 201, 27-42 (1992).
- [50] Robert S. Roth, Claudia J. Rawn, Joseph J. Ritter and Benjamin P. Burton *J. Am. Ceram. soc.* 72 (8), 1545 – 49 (1989).
- [51] Takateru Umeda, Département de métallurgie, Faculty of Engineering, Tokyo, Hongo, Japan, *Proceeding* (1992).
- [52] R. S. Roth, C. J. Rawn and I. A. Bendersky, *J. Mater. Res.* vol. 5, N°1, (1990).

Partie C

APPLICATIONS

Les supraconducteurs classiques ont aujourd'hui deux grands domaines d'application. Dans le domaine médical avec le développement de l'imagerie à résonance magnétique (IRM, NbTi jusqu'à 2T) et dans l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN, Nb₃Sn jusqu'à 21 T). Ces matériaux permettent de générer un champ magnétique extrêmement stable (mode persistant) nécessaire pour une bonne résolution des images reconstituées. De plus ils constituent un système relativement compact qui fonctionne à moindres coûts par rapport à un électro-aimant.

Quant aux supraconducteurs à haute T_c, leur implication dans la technologie actuelle n'est pas encore à la hauteur de l'enthousiasme initial au moment de leur découverte. Cependant ils restent de très sérieux candidats dans un certain nombre de domaines, surtout si l'on considère que les propriétés supraconductrices intrinsèques des matériaux laissent encore un large marge de progrès dans le développement des conducteurs techniques. On peut distinguer trois types d'applications pour les supraconducteurs à haute température critique dont deux concernent les couches minces [1]:

I.C.1. Applications potentielles

Pour l'instant, les supraconducteurs HTC n'ont pratiquement pas d'applications industrielles ou commerciales, les applications de la supraconductivité concernant principalement les BTC. Cependant, la relative simplicité d'utilisation des supraconducteurs HTC et les progrès faits dans leur conception permettent d'envisager leur utilisation en électrotechnique. Des transformateurs [2,4] et des moteurs supraconducteurs [5,6] présentant des performances meilleures que les dispositifs classiques sont étudiés. Ils sont, de surcroît, plus petits et plus légers.

D'autres applications originales sont également à l'étude. Elles utilisent deux propriétés particulières aux supraconducteurs. La première concerne le phénomène de lévitation : un aimant placé au-dessus d'une pastille supraconductrice entre en lévitation dans une position d'équilibre stable ; cette propriété peut être utilisée pour réaliser des suspensions magnétiques totalement passives [7, 8,9] ou pour le stockage d'énergie par inertie [10-12]. La seconde utilise la propriété de transition de l'état supraconducteur vers un état résistif lorsque le courant critique est dépassé. Elle permet de réaliser des limiteurs de courant [13-15].

I.C.1.1 Senseurs magnétiques

Le développement des techniques de déposition de couches minces a permis la fabrication de SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) opérant à 77 K et permettant la détection de champs magnétiques très faibles.

I.C.1.2 Composants r.f.

Des ensembles complets de filtres r.f. équipés de systèmes de refroidissements compacts sont maintenant disponibles dans le commerce. Leur développement a nécessité la déposition de couches minces sur de grandes surfaces et avec des courants critiques élevés.

I.C.1.3 Ingénierie de puissance

L'une des propriétés fondamentales des matériaux supraconducteurs est la possibilité de transporter une densité de courant élevée (D.C.) sans résistance, i.e. sans perte d'énergie, d'où l'intérêt de ces matériaux pour le développement de câbles destinés au transport de puissance. Un bobinage à base de supraconducteur permet d'obtenir un champ magnétique particulièrement intense que l'on peut utiliser pour différentes applications : séparation magnétique, lévitation/sustentation, SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage), transformateurs, moteurs etc...

Des prototypes de transformateurs, limiteurs de courant, moteurs et câbles utilisant des matériaux supraconducteurs à haute température critique sont en développement ou actuellement en test dans le monde. L'utilisation à grande échelle de ce type de matériaux dépend non seulement de la faisabilité technique mais également du coût de fabrication et d'entretien de ces éléments. A titre d'exemple citons le cas des rubans de Bi, Pb (2223), les coûts de fabrication sont actuellement de 300 \$/k.Am selon l'estimation de American Superconductor Corporation, et les prévisions pour les prochaines années envisagent une réduction des coûts jusqu'à 50 à 70 \$/k.Am [16]. Notons encore que les désirs des industries concernées seraient d'atteindre 10-30 \$/k.Am.

I.C.1.4 Brins multi filamenteux

Depuis quelques années, des fils supraconducteurs HTC sont apparus et leur fabrication commence à être bien maîtrisée. On peut maintenant disposer de fils de plusieurs centaines de mètres de long. Ces fils sont principalement réalisés à partir de composés au bismuth avec la technique dite PIT (Powder in Tube) [17,18] qui consiste à laminier et à étirer ensemble plusieurs tubes en argent remplis de poudre de bismuth ; on obtient alors un fil non homogène composé de filaments de bismuth dans une matrice en argent (Figure I.32).

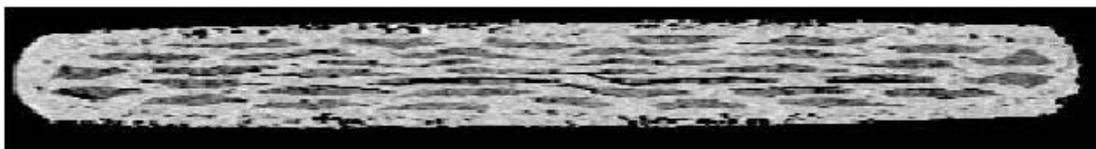


Fig. I.32 : Section d'un ruban supraconducteur fourni par BICC : en foncé filaments de bismuth, en clair matrice en argent.

Il existe deux grands types de fils à base de bismuth qui sont différenciés par les proportions stœchiométriques des matériaux qui les composent. Ainsi on a des fils en Bi-2223 ((Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀) ou Bi-2212. Les chiffres représentent les proportions stœchiométriques respectives en bismuth plus des traces de plomb, strontium, calcium, cuivre et oxygène. Les fils en Bi-2212 sont plus faciles de réalisation que ceux en Bi-2223, mais ils ont une température critique plus faible (85 K contre 110 K) et ils présentent des capacités de transport moindres à

haute température (supérieure à 20 K). Par contre, à très basse température (4,2 K), leur densité de courant critique sous champ magnétique est supérieure à celle des fils en Bi-2223. Ils sont bien adaptés à la réalisation d'inserts sous très fort champ magnétique à 4,2 K.

Les applications des procédés par dépôt sont nombreuses. Elles concernent principalement la microélectronique (isolants, semi-conducteurs, couches conductrices entrant dans la fabrication des transistors et des circuits intégrés, supraconducteurs, matériaux magnétiques, nanotubes de carbone,).

Références.

- [1] Batl98 B. Batlogg, *Solid State Communications* **107** (1998) 639.
- [2] H. Riemersma *et al.*, *IEEE Trans on Power Apparatus and systems*, **100**, 3398 (1981).
- [3] P. Anderson, Y. Kim, *Rev. Mod. Phys.*, *Hard Superconductivity : Theory of the motion of Abrikosov Flux Lines*, **36**, 30, (1964)
- [4] M. Chenais, Journée de cryogénie et de supraconductivité, Nov. 1994.
- [5] P. Tixador *et al.*, *IEEE Trans. On applied Superconductivity*, **3**, 381 (1993).
- [6] M. Superczynski, *IEEE Trans. on Magnetics*, **23**, 348 (1987).
- [7] P. Stoye *et al.*, *Static forces in a superconducting Magnet Bearing*, *IEEE Trans on Magnetics*, **31**, (1995).
- [8] T.A. Coombs *et al.*, *Superconducting bearings in high speed rotating machinery*, *Proc. Of EUCAS*, Institute of physics publishing, Bristol, UK, **XXXV**, 1712, (1997).
- [9] V.R. Candes *et al.*, *Topology and performances of superconducting magnetic bearings*, *The international Journal for computation and mathematics in electrical and electronic Engineering*, **17**, 628, (1998).
- [10] T. Coombs *et al.*, *Superconducting magnetic bearings for energy storage flywheels*, *IEEE Trans. On applied Superconductivity*, **9**, 968 (1999).
- [11] T.M Mulcahy *et al.*, *Flywheel energy storage advances using HTS bearings*, *IEEE Trans. On applied Superconductivity*, **9**, 297 (1999).
- [12] M. Tunoli *et al.*, *Analysis of losses due to rotor vibration in HTC superconducting flywheel system*, *Journal of sound and vibration*, **212**, 649, (1998).
- [13] P. Tixador *et al.* *Limiteur supraconducteur de courant de défaut*, *Electrotechnique du futur*, EF 99, Lille 30-31 Mars 1999.
- [14] T. Verhaege *et al.*, *Experiments with a high voltage (40kV) superconducting fault current limiter*, *Cryogenics* **36**, 251-256 (1996).
- [15] B. Gromoll *et al.*, *Resistive fault current limiters with YbaCuO Films -100 kVA Functional model*, *IEEE Trans. On applied Superconductivity*, **9**, (1999).
- [16] Masu01 L. Masur, D. Parker, M. Tanner, E. Podtburg, D. Buczek, J. Scudiere, P. Caracino, S. Sproafico, P. Corsaro and M. Nassi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3256
- [17] K. Heine *et al.*, *Applied Physics letters*, **55**, 2441 (1989).
- [18] R. Flükiger *et al.*, *IEEE Trans. On applied Superconductivity*, **5**, 1150, (1995).

Chapitre II

PROPRIETES ACOUSTIQUES

PROPRIETES ACOUSTIQUES

II. Propagation d'ondes.

II.1.Introduction aux ondes élastiques.

La matière est assujettis à plusieurs types d'ondes dont : les ondes de compression (dites ondes longitudinales: OL), les ondes de cisaillement (dites ondes transversales: OT) et les ondes de surface. Selon les conditions de propagation, on peut avoir des ondes de Rayleigh, de Bleustein-Gulaev, de Lamb, de Love, de Stoneley, etc. Les ondes précédemment citées [1-4] se propagent dans des milieux solides isotropes illimités (Figure.II.1). Dans le cas d'un milieu illimité, et anisotrope (i.e. cristallin), trois ondes peuvent se propager suivant une direction quelconque et dans le cas le plus complexe, aucune de ses ondes n'est ni purement longitudinale ni purement transversale. Quelque soit la direction choisie, il y a propagation:

- d'une onde quasi-longitudinale
- d'une onde quasi-transversale rapide.
- d'une onde quasi-transversale lente.

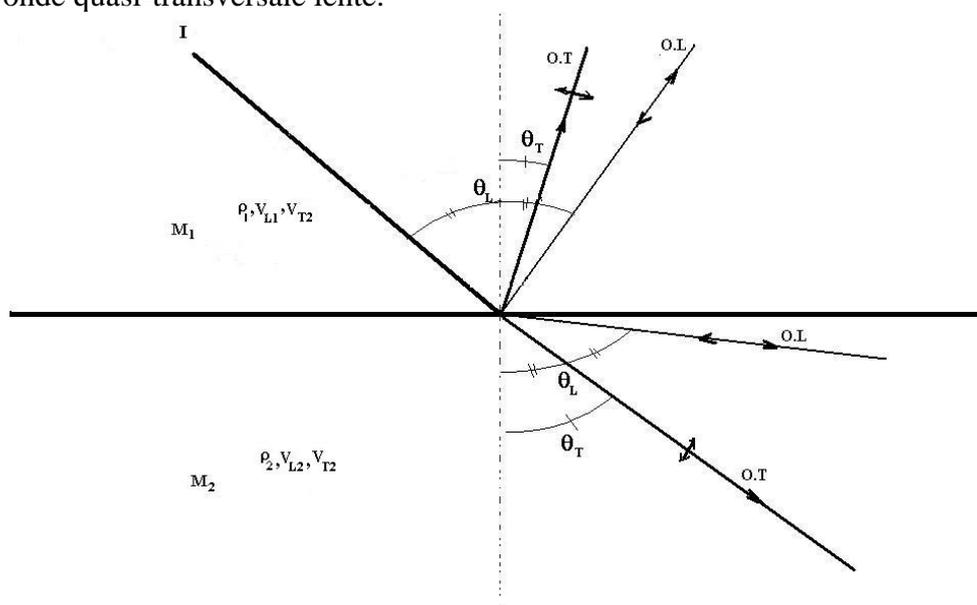


Fig.II.1 : réflexion et réfraction de l'onde incidente entre deux milieux d'indice différents

II.1.1.Propagation en milieu isotrope.

A l'interface entre deux milieux d'indices acoustiques différents M_1 et M_2 une onde incidente (I) est réfléchiée en M_1 et réfractée en M_2 sous forme de deux ondes OL et OT (figure.II.1). Les angles de réflexion en M_1 et de réfraction en M_2 répondent à la loi de Snell-Descartes:

$$\left[\frac{\sin(\Theta)}{V} \right] = \text{Cste} \quad \text{II.1}$$

Où Θ est l'angle entre la direction de propagation de l'onde considérée et la normale à l'interface, et V la vitesse de propagation de cette onde. Les ondes acoustiques transversales n'apparaissent pas dans les liquides. Les coefficients de transmission ou de réflexion de l'énergie dans chaque onde ainsi créée sont déterminées par les équations de Brékhovskikh [2].

Généralement, la vitesse de l'onde longitudinale dans les solides sera plus rapide que celle des ondes dans les liquides. On définit le coefficient de réflexion comme étant :

$$R(\Theta) = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad \text{II.2}$$

Z_1 et Z_2 sont les impédances acoustiques des milieux M_1 et M_2 pour une incidence I .

$$\text{où } Z_1 = \rho_1 \frac{V_{L1}}{\text{Cos}(I)} \quad \text{II.3}$$

$$Z_2 = \rho_2 \left[\frac{V_L}{\text{Cos}(\Theta_L)} + \frac{V_{t2}}{\text{Cos}(\Theta_t) \text{Sin}^2(2\Theta_t)} \right] \quad \text{II.4}$$

Où ρ_1 et ρ_2 sont les densités des milieux M_1 et M_2 , V_{L1} et V_{L2} sont les vitesses des ondes longitudinales réfléchi et réfracté.

Quand le faisceau acoustique de l'onde transversale atteint l'angle critique (I_{ct}), on a une réflexion totale. Cet angle correspond à l'angle réfracté de l'onde transversale (Θ_t)

tel que :

$$\text{Sin}(\Theta_t) = \frac{\text{Sin}(I) V_{t2}}{V_{t1}} \quad \text{II.5}$$

si Θ_t est complexe alors $\text{Sin}(\Theta_t) > 1$; ce qui nous permet de poser que : $(\Theta_t) = \pi/2 - i(\varphi_t)$ avec φ_t un réel positif d'où les transformations suivantes:

$$\text{Sin}(\Theta_t) = \text{Ch}(\varphi_t) \quad \text{II.6}$$

$$\text{Cos}(\Theta_t) = i\text{Sh}(\varphi_t) \quad \text{II.7}$$

ce qui correspond à une onde hétérogène dont les composantes du vecteur d'onde sont:

$$K_x = K \text{Ch}(\varphi_t) \quad \text{II.8}$$

$$K_z = iK \text{Sh}(\varphi_t) \quad \text{II.9}$$

de décroissance exponentielle dans le solide et de vitesse parallèle à la surface.

$$V_t' = \frac{\omega}{K_x} = \frac{V_t}{\text{Ch}(\varphi_t)} \quad \text{II.10}$$

même raisonnement pour l'onde longitudinale :

$$\text{Sin}(\Theta_L) = \text{Ch}(\varphi_L) \quad \text{II.11}$$

$$\text{Cos}(\Theta_L) = i\text{Sh}(\varphi_L) \quad \text{II.12}$$

$$\text{Alors } V_L' = \frac{\omega}{K_x} = \frac{V_L}{\text{Ch}(\varphi_L)} \quad \text{II.13}$$

a) L'onde hétérogène longitudinale n'existe que pour des incidences supérieures à l'angle critique des OL (I_{CL}), de même pour des incidences inférieures à I_{ct} .

b) Variation du coefficient de réflexion en fonction de l'incidence I .

Si $I < I_{CL}$ les angles de réfractés sont réels et l'impédance du solide également. Le coefficient de réflexion est réel positif et inférieure ou égale à 1.

Si $I_{CL} < I < I_{ct}$ les angles de réfractés Θ_L sont complexes, dans ce cas, Z_2 est complexe et comportera une partie imaginaire; le coefficients de réflexion R est complexe.

$$Z_2 = \rho_2 \left[\frac{V_L}{i \text{Sh}(\varphi_L) (1 - 2 \sin^2(\Theta_t))^2} + \frac{V_t}{\cos(\Theta_t) (2 \sin(\Theta_t) \cos(\Theta_t))^2} \right] \quad \text{II.14}$$

Si $I > I_{ct}$ les angles de r, fraction sont complexes, dans ce cas l'impédance du solide est purement imaginaire:

$$Z_2 = -i \rho_2 \left[\frac{V_L}{(\text{Sh}(\varphi_L) (1 - 4 \text{Ch}_2(\varphi_t)) + (2 \text{Ch}_2(\varphi_t))^2)} - \frac{4 V_t}{\text{Sh}(\varphi_t) \text{Ch}_2(\varphi_t) \text{Sh}_2(\varphi_t)} \right] \quad \text{II.15}$$

$$\text{Alors } R(\Theta) = \frac{-i |Z_2| - |Z_1|}{-i |Z_2| + |Z_1|} \quad \text{II.16}$$

D'où $R(\Theta) = 1$ la phase de $R(\Theta)$ est :

$$\phi = \text{Arctg} \left[\frac{(2 |Z_1| |Z_2|)}{(|Z_1|^2 - |Z_2|^2)} \right] \quad \text{II.17}$$

La réflexion est effectivement totale, mais avec un déphasage ϕ non nul. Ce déphasage reflète le comportement de la surface du solide soumise au rayonnement continu d'une onde acoustique longitudinale d'incidence (I) se propageant dans le liquide. Exemple : réflexion par le dioptre eau/verre en fonction de l'angle d'incidence (Figure II.2).

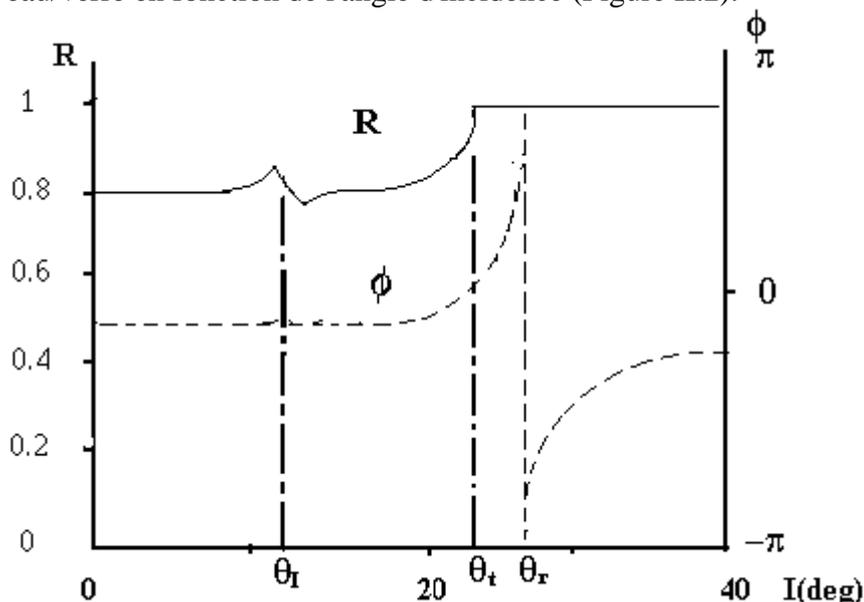


fig.II.2 : réflexion par le dioptre eau/verre en fonction de l'angle d'incidence

Les ondes hétérogènes sont des ondes entretenues par cette onde incidente, et se propagent sur la surface du solide et ne se propagent pas au delà du faisceau incident, mais déforment la répartition énergétique dans le faisceau réfléchi.

II.1.2. Ondes de surface.

C'est la propagation des ondes en surface libre des solides. Pour les matériaux (homogènes, piézo-électriques, isotrope, anisotrope, etc...), le mode de Rayleigh est le plus fréquemment rencontré. Ce type d'onde décroît de façon exponentielle en profondeur. Elle se

propage parallèlement à la surface. La vitesse de Rayleigh est définie comme solution de l'équation:

$$4(1-s)^{1/2}(1-qs)^{1/2}=(s-2)^2 \quad \text{II.18}$$

$$\text{Où } s = \left[\frac{V_R}{V_t} \right]^2 \text{ et } q = \left[\frac{V_l}{V_L} \right]^2 \quad \text{II.19}$$

L'approximation de Viktorov[1] nous donne :

$$\frac{V_R}{V_t} = \frac{0.718 - (V_l/V_L)^2}{0.75 - (V_l/V_L)^2} \quad \text{II.20}$$

II.2. Mode de propagation à l'interface liquide/solide.

Lorsque l'incidence de l'onde "insonifiant" l'interface liquide/solide d, passe l'angle critique des OT, on a deux ondes hétérogènes entretenues (une O.L et une O.T) se propageant à la surface du solide, à la même vitesse v :

$$V = \frac{V_t}{\text{Ch}(\varphi_t)} = \frac{V_L}{\text{Ch}(\varphi_L)} \quad \text{II.21}$$

alors l'impédance sera un imaginaire pur :

$$Z_2 = -i\rho_2 \left[\frac{V_L(1-4\text{Ch}_2(\varphi_L) + (2\text{Ch}_2(\varphi_L))^2)}{\text{Sh}(\varphi_L)} - \frac{4V_t\text{Sh}(\varphi_L)}{V_L * (\text{Ch}_2(\varphi_L) * \text{Sh}_2(\varphi_L) - \text{Sh}_2(\varphi_L))} \right] \quad \text{II.22}$$

$$\text{Posant : } s = \left(\frac{V_R}{V_t} \right)^2 \quad q = \left(\frac{V_l}{V_L} \right)^2$$

alors on aura:

$$\text{Ch}(\varphi_t) = \frac{V_t}{V} = \frac{1}{s} \quad \text{II.23} \quad \text{Sh}^*(\varphi_t) = \frac{(1-s)}{s} \quad \text{II.24}$$

$$\text{Ch}(\varphi_l) = \frac{V_t}{V} = \frac{1}{qs} \quad \text{II.25} \quad \text{Sh}^*(\varphi_l) = \frac{(1-qs)}{qs} \quad \text{II.26}$$

D'où l'impédance prend une forme plus simple:

$$Z_2 = -i \rho_2 \frac{V_L}{s_2} \left[\frac{(qs)^{1/2}}{(1-qs)^{1/2}} \right] \left[(s-2)^2 - 4(1-qs)^{1/2}(1-s)^{1/2} \right] \quad \text{II.27}$$

Le dernier terme de l'impédance correspond à la vitesse de Rayleigh [formule 27]. Donc, pour $V = V_R$ on a $Z_2 = 0$. Ce qui donne un coefficient de réflexion $R = -1$ et une phase ϕ égale à $(+2k)$, l'onde réfléchie est en opposition de phase avec l'onde incidente au niveau de la surface. Les ondes hétérogènes correspondantes ne sont plus des modes entretenues par l'onde incidente, mais des modes libres se propageant à la surface du solide, même en dehors du faisceau incident. La présence du liquide entraîne néanmoins une rémission de l'énergie, avec un angle égale à l'angle d'incidence.

II.3. Les caractéristiques d'élasticité.

II.3.1. Modules d'élasticité.

Les modules sont généralement définis de la courbe contrainte déformation et s'expriment en GPa ou GN.m². Ils dépendent de deux facteurs : la rigidité des liaisons et leurs densités surfaciques. Une liaison est assimilable à un ressort de raideur k . le module de Young, E , est environ k/r_0 , avec r_0 , la taille de l'atome [5]. L'intervalle des valeurs de la constante k : s'étend de 15 à 100 Nm⁻¹ pour la liaison métallique et ionique et peut balayer le domaine 20-200 Nm⁻¹ pour la liaison covalente de nature rigide. Le diamant possède un module très élevé car les atomes de carbone sont petits et liés entre eux par des constantes de raideurs ($k = 200 \text{ Nm}^{-1}$). Les métaux présentent des modules élevés car l'empilement compact conduit à une forte densité de liaisons, moins forte que celles du diamant. Les polymères possèdent des liaisons covalentes fortes comme celles du diamant et des liaisons hydrogène ou Van der Waals faibles ($k = 0.5-2 \text{ Nm}^{-1}$). Ce sont ces liaisons faibles qui s'étirent quand le polymère est déformé, ce qui donne un module très faible. Même les gros atomes ($r_0 = 3.10^{-10} \text{ m}$) liés entre eux par des liaisons faibles $K = 0.5 \text{ Nm}^{-1}$ donnent des modules d'environ 1GPa qui est la limite pour les solides réels. [5-6]

II.3.2. Module de Young

Le module de Young, E , est une constante élastique qui lie la contrainte à la déformation pour un matériau homogène isotrope. Pour une contrainte égale, un matériau de module d'élasticité élevé subira une déformation plus faible qu'un matériau de module d'élasticité faible.

En dynamique, la détermination précise des constantes élastiques par les ondes acoustiques provient des mesures des vitesses des ondes longitudinale et transversale. Le microscope acoustique à balayage [6-9] se présente comme instrument de mesure pour déterminer les vitesses des LSAW. la signature acoustique ($V(z)$) nous offre la possibilité. Elle est obtenue en enregistrant la variation du signal acoustique réfléchi, V , en fonction de la distance de défocalisation, z , variant le long de l'axe du plan focal vers la lentille. Elle montre un comportement oscillatoire, résultant de l'interférence de plusieurs modes de propagation d'ondes acoustiques de surface, les ondes longitudinale, les ondes de Lamb, etc. Ainsi, la détermination des vitesses de propagation des ondes permet de calculer, E :

$$E = \rho V_T^2 \left[\frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \right] \quad \text{II.28}$$

II.3.3 Module de cisaillement

Le module de cisaillement, G , est également connu comme un module de rigidité, il est équivalent à la deuxième constante de Lamé μ . La deuxième loi de la thermodynamique exige qu'un effort de cisaillement positif mène à une contrainte positive de cisaillement. Par conséquent, le module G de cisaillement doit être positif pour tous les matériaux. Numériquement, il est égal au rapport entre la déformation transversale et l'angle de cisaillement. Comme pour le module de Young, l'application des méthodes dynamiques via les vitesses des ultrasons permet son évaluation par la relation suivante :

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{II.29}$$

Il est clair, pour tout matériau considéré et quelque soit son appartenance, le module de Young (E) est supérieur à celui du cisaillement (G).

II.3.4. Module de compressibilité

La propriété élastique volumique d'un matériau détermine la compression pour une pression externe exercée. Le rapport négatif de la variation de la pression appliquée à un matériau a la variation partiel du volume s'appelle le module élastiques de volume d'un matériau. Cette propriété mécanique de la matière est liée à sa compressibilité, d'où la nomination : module de la compressibilité $1/k$ qui est une constante pour un matériau donné. Notons que plus la valeur du module élastique en volume est élevée, plus il est difficile de le comprimer.

$$K = \rho \left[3 - 4 \left(\frac{V_T}{V_L} \right)^2 \right] \quad \text{II.30}$$

II.3.5. Coefficient de poisson

Le coefficient principal de Poisson (σ) permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est théoriquement égal à 0,25 pour un matériau parfaitement isotrope. Pour un matériau isotrope, le coefficient de Poisson relie le module de cisaillement G au module de Young E. Le coefficient de Poisson est toujours inférieur ou égal à 1/2. Dans le cas où σ est égal à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible. Le coefficient de Poisson de la plupart des métaux varie entre 0.25 à 0.35. Les plastiques possèdent un coefficient proche de 0.5 et ils sont incompressibles. Le module de Poisson est donné en fonction des vitesses acoustiques par la relation :

$$\sigma = \left[\frac{2V_L^2 - V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \right] = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{II.31}$$

II.3.6. Constante de Lamé

Le coefficient de Lamé permet de relier le module de cisaillement G a la vitesse longitudinale et la densité du milieu il est donné par :

$$\lambda = \rho V_L^2 - 2G \quad \text{II.32}$$

II.4. Propagation en milieux anisotropes.

II.4.1 Vitesse de phase. Surface des lenteurs.

Dans les milieux anisotropes, l'équation du mouvement résulte de la loi fondamentale de la dynamique en utilisant la loi de Hooke:

$$T_{ij} = C_{ijkl} * E_{kl} \quad \text{II.33}$$

Où T_i est le tenseur des contraintes.
 E_{kl} est le tenseur des déformations.
 C_{ijkl} est le tenseur des rigidités caractéristique du matériau (en contractées : C_{ij}).

L'équation du mouvement est:

$$\rho \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 U_k}{\partial X_i \partial X_j} \quad \text{II.34}$$

Où U_i est le champ de déplacement.

La propagation d'une onde dans la direction n , avec une vitesse de phase v , on prend :

$$U_k = A_k \psi [(t - n_j) * X_j / V] \quad \text{II.35}$$

Ce qui nous donne :

$$\rho A_i = C_{ijkl} \frac{A_k}{V n_i n_j} \quad \text{II.36}$$

$$\text{Donc } \rho V^2 A_i = \Gamma_{ik} A_k \quad \text{II.37}$$

$$\text{Où } \Gamma_{ik} = C_{ijkl} n_j n_l \quad \text{II.38}$$

Est appelé matrice de Christoffel.

Cette équation possède trois solutions en ρV^2 qui sont les valeurs propres de la matrice de Christoffel. Ces trois solutions définissent trois types d'ondes: une onde quasi-longitudinale et deux ondes quasi- transversales. Ainsi, la connaissance de cette matrice caractéristique permet de calculer les vitesses de phase de ces trois ondes pour une direction quelconque de l'espace donnée.

La mesure des vitesses de phase en plusieurs directions dans un matériau inconnu permet de retrouver les valeurs de la matrice de rigidité (C_{ij}) de ce matériau. On définit aussi la lenteur de phase comme ,tant l'inverse de la vitesse de phase).

II.4.2.Vitesse de groupe.

En milieu anisotrope, la vitesse de groupe permet d'étudier la propagation des ondes. En effet, la propagation de l'énergie est orient,e par le vecteur de vitesse d'énergie, ou vitesse de groupe (V_g), qui n'est pas systématiquement colin,aire au vecteur vitesse de phase (V):

$$V_{gi} = C_{ijkl} A_k n_k A / \rho V \quad \text{II.39}$$

Soit \vec{k} le vecteur d'onde alors $\vec{k} \cdot \vec{V}_k = \vec{n}_k * \vec{V}_{gi} = V$ donc V est la projection sur \vec{k} de V_g .

La lenteur de phase dans la direction de k est L :

$$\vec{L}_i = \vec{n}_i / V_i \quad \text{II.40}$$

$$dL_i = (\partial L_i / \partial n_i) dn_i \quad \text{II.41}$$

$$\begin{aligned} \text{À savoir que } dL_i &= \left[\left(\frac{\delta_{ij}}{V} \right) - \left(\frac{n_i}{V} \right)^2 \right] \frac{\partial V_i}{\partial n_j} dn_j \\ dL_i V_{gi} &= \frac{1}{V} \left(V_{gi} \delta_{ij} - \frac{\partial V}{\partial n_j} \right) dn_j \end{aligned} \quad \text{II.42}$$

$$dL_i V_{gi} = \frac{1}{V} (V_{gi} \delta_{ij} - V_{gi} \delta_{ij}) dn_j = 0$$

On remarque, que la vitesse de groupe est normale à la lenteur de phase. Il est difficile de donner une section des surfaces des vitesses de groupe (ou surfaces d'onde) dans la mesure où pour un \vec{k} donné le vecteur \vec{V}_g correspondant, parfois ne lui est pas colinéaire, et ne se trouve pas forcément dans le plans des k de la section étudié. Il faut pouvoir déterminer la valeur du module des vitesses de groupe dans une direction quelconque, sans connaître a priori le vecteur \vec{k} associé. Du point de vue analytique, la surface d'onde est polygonale d'ordre 150. Alors il est préférable de rechercher k par approximation successive, et d'en déduire V .

La loi de Snell-Descartes [1], s'applique également aux matériaux anisotropes. Il y a conservation de la projection du vecteur lenteur de phase à l'interface. Il comporte trois courbes de lenteurs de phase (une quasi-longitudinale, et deux quasi-transversales. Une onde incidente peut donner naissance à trois ondes réfléchies et trois ondes réfractées (éventuellement quatre, dans certains cas) Le rapport A/A_0 égale à R et correspond aux coefficients de transmission et de réflexion, avec un coefficient énergétique:

$$E = \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \frac{2\rho V_g}{\rho_0 V_{g0}} \quad \text{II.43}$$

Où A : amplitude de l'onde réfléchie ou réfractée.
 A_0 : amplitude de l'onde incidente.
 ρ : densité du milieu de propagation.
 ρ_0 : densité du milieu incident.
 V_{g0} : vitesse de groupe de l'onde incidente
 V_g : vitesse de groupe de l'onde réfléchie ou réfractée.

II.5. Caractérisation non destructive au moyen de la technique $V(z)$. (en volume et en surface)

II.5.1. Introduction.

Le principe de la détermination de $V(Z)$ se fonde sur celui de la microscopie acoustique. Les applications de la microscopie acoustique, en utilisant un faisceau hautement focalisé, peuvent être grossièrement réparties en deux classes de détection microscopique et macroscopique des propriétés acoustiques des matériaux.

- 1) mesures qualitatives d'imagerie acoustique en version balayage.
- 2) Mesures quantitatives en version non balayage.

Nous, nous intéresserons en particulier au deuxième type de mesure acoustique. Il est question ici d'expériences faites au moyen d'un microscope acoustique en utilisant un faisceau ponctuel. Les premiers travaux 'Lemons et Quate 1973 [7], 'Quate et al 1979 [8] ont permis une application à la détection microscopique de la variation des propriétés acoustiques de différents matériaux dans les champs variés de la biologie, des sciences des matériaux et des analyses non- destructives.

Les analyses théoriques des applications des spectres angulaires du champ acoustique ont été faites pour expliquer le mécanisme de contraste. En particulier, il a été mis en évidence que la microscopie acoustique à réflexion , utilisée en mode non- balayage , permet la détermination des propriétés acoustique s des matériaux donnés en mesurant la signature acoustique du réflecteur pour une lentille, appelée aussi signature $V(Z)$ caractéristique du matériau étudié.

II.5.2. Expression de la signature $V(Z)$.

Si l'on considère un échantillon placé au foyer ($z=0$) , l'intensité du signal générée dans le transducteur peut être écrite comme suit :

$$V(0) = \int_0^{\text{inf}} P(\Theta) * R(\Theta) * 2\pi r dr \quad \text{II.44}$$

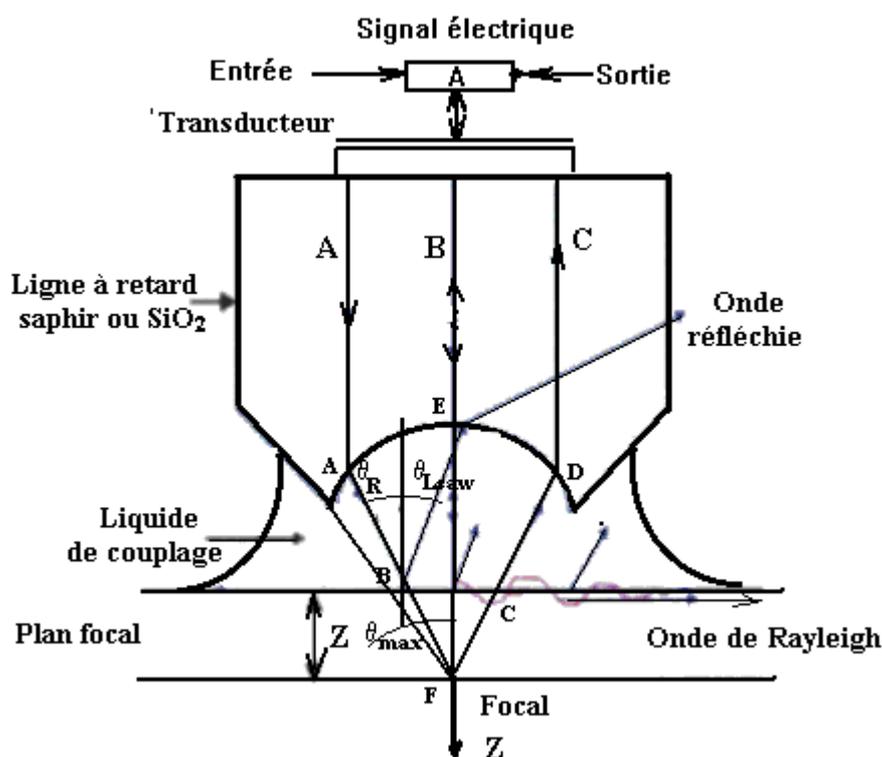


Fig. II.3.Représentation d'une réflexion en position dé focalisée

Où $P(\Theta)$ est la fonction pupille composée de la lentille et du transducteur, $R(\Theta)$ est la réflectance de cet objet par rapport à l'angle d'incidence (Θ) , r est la coordonnée radiale par rapport au transducteur. La réflectance est:

$$R(\Theta) = \frac{Z_{\text{tot}} - Z}{Z_{\text{tot}} + Z} \quad \text{II.45}$$

Afin de mieux cerner la courbe $V(z)$, on considère le cas où $R=1$ pour tous les angles d'incidences (réflexion d'une surface rigide ou d'une interface solide/ vide) et si la fonction $P=1$ (où constante) alors l'expression de $V(z)$ est proche d'une transformée de Fourier d'une fenêtre rectangulaire pour des petits angles de la forme sinc^2 .

$$\sin c\Theta = \frac{\sin \Theta}{\Theta} \quad \text{II.46}$$

Si on introduit la fonction $R(\Theta)$ d'un matériau réel, les discontinuités de phase pour $t = 2k \cos \Theta_p$ et $t=2k$ correspondent à l'angle d'incidence normale (Fig.3) ; ce qui donne une périodicité :

$$\Delta Z = \frac{2\pi}{2k(1-\cos\Theta_r)} = \frac{\pi}{k(1-\cos\Theta_r)} \quad \text{II.47}$$

II.5.3. Les modèles de la signature acoustique.

a. Modèle physique de Weglein.

Weglein reporta la périodicité des signaux apparaissant dans la courbe $V(z)$ [9]. A l'issue des résultats de mesures des intervalles entre les signaux pour un grand nombre d'échantillons solides dans une large gamme de vitesse, il a été établie expérimentalement que les intervalles périodiques $\Delta(z)$ dans les courbes $V(z)$ sont intimement liés à la vitesse des ondes de surface sur le plan de la surface des matériaux.

$$V_R = V_L \left[1 - \left(1 - \frac{V_e}{2f\Delta Z} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad \text{II.48}$$

Où V est la vitesse de phase des ondes réfléchies, V_e est la vitesse d'onde longitudinale dans l'eau et f la fréquence acoustique.

b. Modèle physique d'Atalar

Subséquentement, la relation entre les intervalles de ΔZ signaux et la vitesse d'onde Rayleigh sont établies en affirmant le modèle physique qui décrit le phénomène d'interférence et permet de trouver une expression pour la séparation de pics [10].

$$\Delta Z = \frac{\pi}{k(1-\cos\Theta_r)} = \frac{\lambda_0}{\sin^2 \Theta_r} = \frac{\lambda_r}{\sin \Theta_r} \quad \text{II.49}$$

Où la dernière relation est la formule empirique de Weglein.

$$\Delta Z = \frac{\lambda_0 F_2}{R_2} \quad \text{II.50}$$

Le principal résultat est que ΔZ dépend seulement des paramètres de la lentille et la longueur d'onde dans le liquide (λ_0). Ce résultat est conforme à celui de Weglein. [9]

c. Modèle optique de Parmon et Bertoni.

Ce modèle optique montre l'interface entre un faisceau étroit des rayons axiaux et les rayons associés aux ondes de Rayleigh excitées à la surface [11] (figure II.3). Le principal résultat est obtenu en soustrayant la phase du rayon axial de la phase réfléchie d'onde de surface réfléchie qui donne la différence de phase.

$$\Delta\Phi = \frac{F_2 - z_2}{\lambda_r} 4\pi \frac{\sin\Theta_T}{1 + \cos\Theta_r} + \pi \quad \text{II.51}$$

Les conditions d'interférences destructives sont satisfaites quand $\Delta\Phi$ est un multiple impair de π . Ainsi, l'intervalle Δz entre les minimums est:

$$\Delta z = \frac{(1 + \cos\Theta_r)}{2} \frac{\lambda_r}{\sin\Theta_r} \quad \text{II.52}$$

Ce qui apporte un bon accord avec les résultats expérimentaux [9]. Les courbes $V(z)$ jouent un rôle important pour l'imagerie acoustique et les mesures quantitatives. En somme, dans plusieurs cas, la mesure des ondes acoustiques de surface se propageant sur les échantillons a été utilisée pour l'interprétation des différences de contraste acoustique.

Concernant, les mesures quantitatives, outre la vitesse des ondes acoustiques de surface fondamentales (LSAW) a été extraite de la courbe $V(z)$, l'atténuation des ces ondes déduite du $V(z)$ apporte des informations importantes sur les propriétés acoustiques des matériaux. A savoir, le facteur d'absorption acoustique e , les facteurs de structure telle que la rugosité de surface et de structure du grain. Aussi, le rendement de conversion dépend des rapports de densité et de vitesse entre le liquide et le solide. En accord avec la formule de Dransfeld et Saltzmann, le facteur de rémission de l'onde de Rayleigh dans l'onde longitudinale dans le liquide est donnée par :

$$\alpha \lambda_r = \frac{\rho_e}{\rho_s} * (\sin\Theta_r)_2 \quad \text{II.53}$$

α_r est l'atténuation de l'onde Rayleigh résultant de la rémission dans l'eau, λ_e est la longueur d'onde dans l'eau, ρ_e et ρ_s

d. modèle Sheppard et Wilson.

Les échantillons étudiés sont des céramiques supraconducteurs à base de Bismuth. En fait, V est le signal produit, rassemblé par le capteur ayant balayé l'échantillon dans différents points du matériau par défocalisation, en volume et en surface. le signal obtenu par déplacement de la focale selon l'axe Z . La réponse présente un comportement périodique qui a été analytiquement déduit par le modèle de Sheppard et de Wilson [12]. L'expression à laquelle ils ont abouti est de la forme:

$$V(z) = \int_0^{\theta_{MAX}} P^2(\theta) R(\theta) \exp(2jk_0 z \cos\theta) \sin\theta \cos\theta d\theta \quad \text{II.54}$$

θ est l'angle d'incidence entre le vecteur d'onde k et l'axe focale Z de l'objectif composé de la lentille et du transducteur, $P(\theta)$ est la fonction pupille de l'objectif, et $R(\theta)$ est la fonction de réflectance de cet objet par rapport à l'angle d'incidence θ et $\exp(2jzk_0)$ exprime le déphasage

entre les ondes planes qui effectuent un trajet aller et retour dans le liquide de couplage. Cette fonction pupille dépend du liquide de couplage et de l'incidence à la surface d'un solide isotrope et des conditions aux limites en utilisant deux milieux en incidences oblique (impédance, densité, angle d'incidence et vitesses d'ondes de différents modes).

Le traitement des courbes oscillantes de la signature acoustique $V(z)$ est effectué par l'intermédiaire de la transformée rapide de Fourier (FFT), pour cette technique. Du rayon principal de ces spectres de FFT, on déduit la vitesse du mode de propagation le plus dominant.

La fonction pupille est assimilée à une gaussienne, elle représente la répartition de l'énergie avant le passage du dioptré de la lentille. Si l'angle d'ouverture est de 50° , la fonction pupille s'écrit:

$$P^2(\theta) = \exp\left\{-3.5 * 50^2 \left(\frac{\theta}{\theta_{\max}}\right)^2\right\} \quad \text{II.55}$$

Le pouvoir réflecteur dépend essentiellement du matériau à examiner. C'est ce paramètre qui nous permettra de caractériser les propriétés élastiques des milieux poreux.

Une autre expression générale de la signature acoustique $V(z)$ très intéressante a été obtenu par W. J. Xu. Dans le cas de capteur de lentille focalisé. Il s'applique pour deux types de focalisation : sphérique et cylindrique que l'on représente ci-dessous :

$$V(z) = \int_0^{\theta_{\max}} G(k_r) C(k_r) R(k_r) \exp(2jk_z z) dk_r \quad \text{II.56}$$

$$\text{Avec } C(k_r) = U_E^+(k_r) U_0^-(k_r)$$

Où $U_E^+(k_r)$ est la distribution des spectres angulaires du champ émis par le transducteur au point focal et s'exprime par l'intégrale de Rayleigh-Sommerfield.

$U_0^-(k_r)$ est le spectre de distribution de la fonction réception du transducteur déterminé de la même façon que celui de l'émission.

$G(k_r)$ est le facteur de forme de la lentille

$$\begin{aligned} G(k_r) &= 2\pi |k_r| && \text{Pour le cas sphérique} \\ \text{et } G(k_r) &= 1 && \text{Pour cas cylindrique} \end{aligned}$$

$V(z)$ peut être exprimé et revenir à la même représentation de l'écriture dans le modèle de Sheppard et Wilson en posant :

$$\begin{aligned} k_r &= k_0 \sin \theta \\ \text{et } k_z &= k_0 \cos \theta \end{aligned} \quad \text{II.57}$$

II.5.4. Exploitation des courbes $V(z)$.

II.5.4.1. Principe de la caractérisation des matériaux.

Des études incluant la mise en évidence du mécanisme d'interférence de l'analyse par FFT (Fast Fourier Transform) des courbes $V(z)$ déformées en forme et en intervalles ont été menées pour le calcul des constantes élastiques à partir de $V(z)$ [13-18].

La représentation mathématique des courbe $V(z)$ a été développé par A. Atalar [19] et Wikramasinhse [20] au moyen d'une approche de l'optique de Fourier.

II.5.4.2. Analyse des courbes $V(z)$.

De manière à établir cette procédure, il faut d'abord obtenir une approximation simple pour l'expression de $V(z)$. Cette simplification de l'expression $V(z)$ basée sur les quatre important facteurs suivants qui émergent des études expérimentales et théoriques sur les mesures expérimentales des courbes $V(z)$.

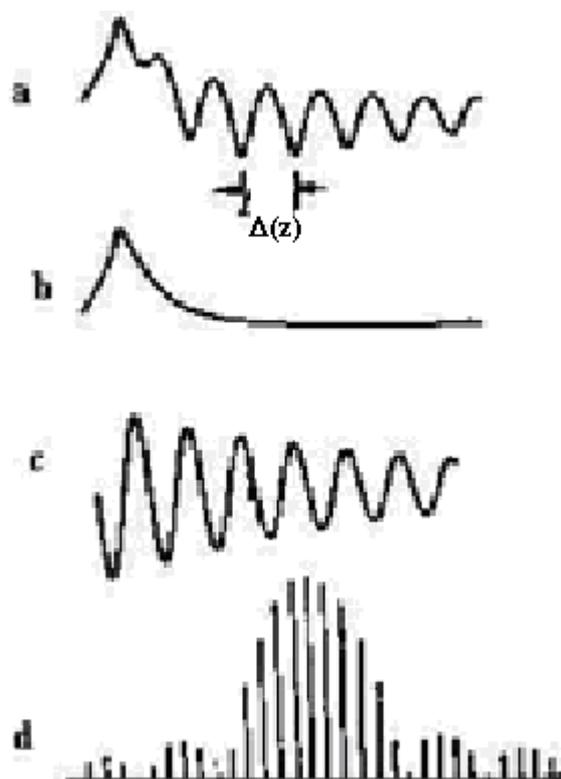


Fig. II.4 : Analyse schématique de la décomposition de la réponse $V(z)$ **a)** $V(z)$; **b)** $V_L(z)$ signalé transmis par la lentille ; **c)** $V_I(z)$ signalé transmis par le matériau ; **d)** analyse de fourrier de la signature du matériau.

- 1) un simple modèle d'interférence de la théorie des raies a été reconnu pour la détermination des caractéristiques des ondes qui se propagent sur l'interface eau / échantillon [9,11]. La vitesse est calculée des intervalles périodiques des pics apparaissant dans la courbe $V(z)$ obtenue.

- 2) Les calculs numériques des courbes $V(z)$ peuvent expliquer la forme et l'intervalle Δz des courbes mesurées.
- 3) Les calculs numériques ont donné une interprétation générale des effets des paramètres d'onde réémise, vitesse de phase et atténuation. En introduisant une fonction de réflectance idéale où seules les caractéristiques de propagation des ondes de surface sont prise en compte, et les vitesses déterminent les intervalles Δz et le facteur d'atténuation affecte la forme des courbes.
- 4) Il y a un excellent accord entre les propriétés acoustiques obtenues des mesures et des résultats théoriques pour les ondes de surface à l'interface eau /échantillon [15,21].

II.5.4.3. Principe de mesure.

La réponse $V(z)$ du transducteur est exprimé comme une combinaison de deux composantes, la première est l'onde acoustique près de l'axe z directement réfléchi par l'échantillon, la seconde est associée aux ondes ré-émises de l'échantillon par LSAW existant à l'interface. Les principales composantes contribuant au signal $V(z)$ peuvent être schématisées (figure II.4).

On suppose que la totalité du signal $V(z)$ peut être approximativement représenté par la combinaison de la théorie de raie pour la composante LSAW et la théorie des champs (milieu de propagation) pour la composante réfléchi directement dans la région de $z < 0$ comme suit:

$$V(z) = V_I(z) + V_L(z) \tag{II.58}$$

Où $V_L(z)$ est la réponse caractéristique de la lentille (figure II.2) définie comme le signal de sortie du transducteur par rapport à z , qui est obtenu par la théorie du champ (milieu de propagation) où la composante LSAW est exclue. $V_L(z)$ dépend uniquement des dimensions de la lentille et de la fréquence c'est à dire de la contribution du champ acoustique [21-25].

La fonction $V(z)$ est obtenue par la théorie des raies et décrit mathématiquement l'interférence de deux composantes, précédemment définies où $V_L(z)$ est utilisée comme signal de référence.

L'expression $V_I(z)$ peut être obtenue en considérant deux parcours de propagation (figure 4a). La variation de la relation correspond à Δz dans $V(z)$:

$$\Delta z = \frac{V_e}{2f(1 - \cos \Theta_{LSAW})} \tag{II.59}$$

En terme de vitesse

$$V_{LSAW} = V_e \left[1 - \left(\frac{V_e}{2f\Delta(z)} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{II.60}$$

Ainsi, la théorie simplifiée représentant les courbes $V(z)$ établit que si $V_I(z)$ est extraite des données expérimentales, on détermine directement les deux quantités physiques, la vitesse de phase et l'atténuation des ondes de surface (équations II.59 à II.60). La vitesse est déterminée à partir de l'interférence et l'atténuation à partir du gradient de l'amplitude d'interférence.

La procédure expérimentale peut être illustrée par un algorithme donné en figure 5 :

- 1) Enregistrement des courbes $V(z)$
- 2) Conversion de donner en mode linéaire
- 3) Extraction $V_I(z)$ de $(V(z)-V_L(z))$
- 4) Détermination $V_{LSAW}(z)$ de $V_I(z)$
- 5) Mesure de ATT et de $V_I(z)$
- 6) Détermination de α_I et de V_I

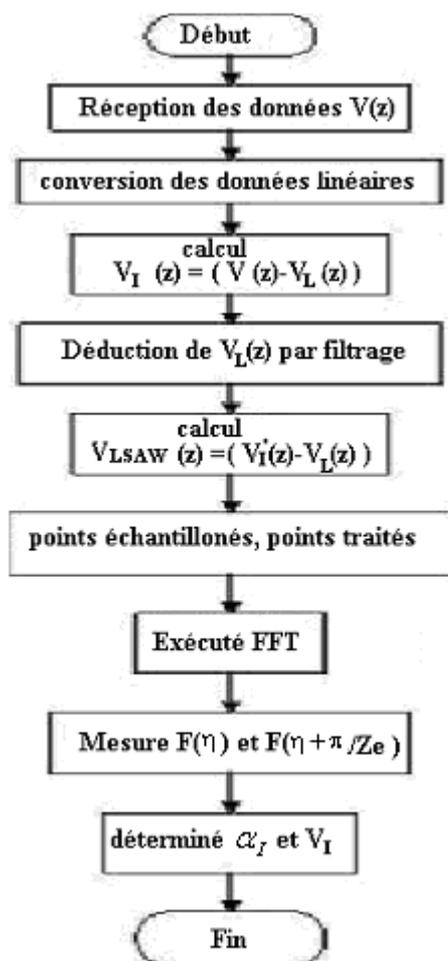


Fig.II.5 : Procédure d'analyse algorithmique de la courbe $V(z)$

II.5.4.4. Analyse spectrale F. F. T. (ou traitement de la signature acoustique)

$V(Z)$ est formés de signaux périodiques, ainsi pour déterminer leur période, il est nécessaire de faire un traitement de signal par Fast Fourier Transformation (FFT), ou analyser les courbes par approximations successives. Dans le cas de la transformée de Fourier (FFT), la position d'une raie dans le spectre de fréquence spatiale (figures II.4d, II.6) permet de déterminer avec précision la valeur Δz correspondante. Par conséquent, on peut en déduire les vitesses des différents modes acoustiques qui interfèrent dans la signature acoustique.

La FFT peut être traitée de deux manières différentes:

- La signature acoustique $V(z)$ peut être considérée comme la somme de la fonction de transfert du capteur, appelée réponse de la lentille $V_L(z)$ et de la fonction caractéristique du matériau $V_I(z)$ [12,13]. La courbe correspondant à la réponse de la lentille est liée directement à la diffraction et à l'ouverture de la lentille. Cette courbe est obtenue expérimentalement sur un échantillon parfaitement réfléchissant ne pouvant générer des ondes de surfaces. La fonction $V_I(z)$ est obtenue par soustraction de la fonction de transfert à la signature expérimentale.

- La deuxième approche de traitement consiste à fenêtrer, par des fonctions, le signal $V(z)$ avant le traitement de la FFT. Plusieurs types de fenêtrage ont été testés, c'est celle de Blackman qui donne des résultats très proches de ceux obtenus par la soustraction de la fonction de transfert de la lentille. Ce traitement, d'une utilisation aisée car ne nécessitant pas de réponse de la lentille, permet une meilleure localisation des différents modes de propagation. Ce traitement de la signature acoustique peut être représenté d'une manière schématique par l'organigramme ci-dessous (figure II.5).

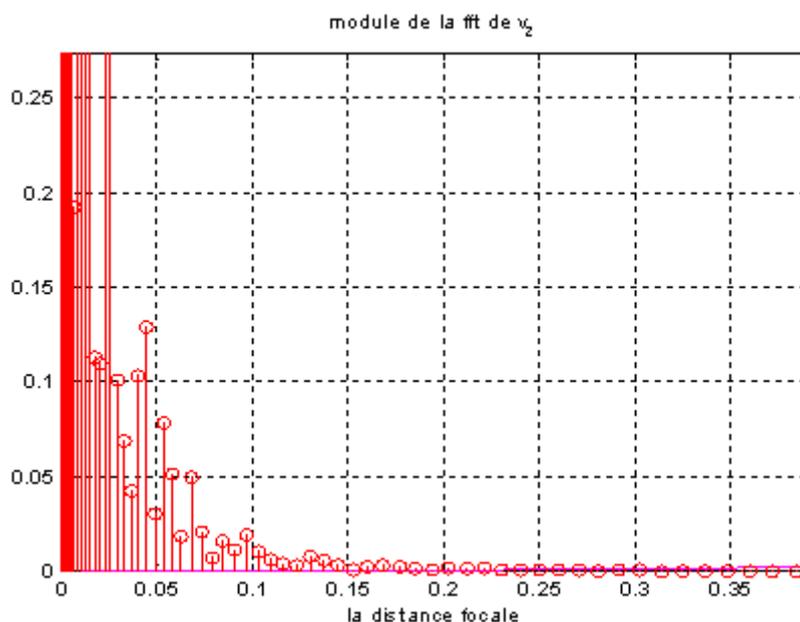


Fig.II.6 : Exemple de spectre de FFT obtenu à partir de la courbe $V(z)$.

La méthode de l'analyse spectrale par les courbes $V(z)$ par l'utilisation d'échantillons finis. : La transformée de Fourier de $V(z)$ est limitée par la fenêtre de largeur $2ze$:

$$V(z) = \sum_0^n V_I n(z) \tag{II.61}$$

Avec $V_{In}(z) = C(n) \cdot ATT(n) \cdot \exp(j(\xi, n)z + \Delta\Phi(n))$ II.62

où $ATT(n) = \exp[\alpha_0(n) \cdot z]$

La transformée de Fourier de $V_{In}(z)$ est limitée par la fenêtre rectangulaire de largeur $2ze$ comme suit:

$$F(k) = (2\pi)^{-1} \int_{-ze}^{+ze} F_h(z) \cdot \exp(-j \cdot k \cdot z) \cdot dz \quad \text{II.63}$$

$$F(k) = (2\pi)^{-1} \int_{-ze}^{+ze} C(n) \cdot ATT(n) \cdot \exp(j(\xi(n)z + \Delta\Phi(n))) \cdot \exp(-j \cdot k \cdot z) \cdot dz$$

$$F(k) = X_r(k) + jX_i(k) \quad \text{II.64}$$

L'amplitude spectrale est définie par:

$$F(k) = [X_r(k)^2 + X_i(k)^2]^{1/2} \quad \text{II.65}$$

On note deux composantes spectrales, permettant la distribution des quantités acoustiques, l'une a $k = \xi(n)$ et l'autre $k = \xi(n) \pm \pi/ze$

$$F(k) = F(\xi(n)) = \frac{C(n)}{\pi} * \frac{\sinh(\alpha_0(n) \cdot ze)}{\alpha_0(n)} \quad \text{II.66}$$

$$F(\xi(n) \pm \pi/ze) = \frac{C(n)}{\pi} * \frac{\sinh(\alpha_0(n) \cdot ze)}{\left[\left(\frac{\pi}{ze} \right)^2 + \alpha_0^2(n) \right]^{1/2}} \quad \text{II.67}$$

En éliminant la fonction $\sinh(\alpha_0(n) \cdot ze)$ entre 66 et 67, il vient

$$\alpha_0(n) = \frac{\frac{\pi}{ze} F[\xi(n) - \pi/ze]}{\left[F[\xi(n)]^2 - F[\xi(n) - \pi/ze]^2 \right]^{1/2}} \quad \text{II.68}$$

Cette dernière expression représente l'atténuation de chaque mode n , d'une fréquence $\xi(n)$ donnant un maximum d'amplitude dans les spectres, on peut mesurer l'intervalle $\Delta[z(n)]$ dans la courbe $V(z)$ en utilisant l'équation:

$$\Delta[z(n)] = \frac{2 \cdot \pi}{\xi(n)} \quad \text{II.69}$$

On injecte l'équation 69 dans 49 on obtient :

$$V_{In}(z) = V_e \left[1 - \left(1 - \frac{V_e \cdot \xi(n)}{4 \cdot \pi \cdot f} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{II.70}$$

La transformée de Fourier des courbes $V(z)$ permet la connaissance des propriétés acoustiques. Le vecteur d'onde $\Delta(k)$ est donné dans le domaine de fréquence par:

$$\Delta(k) = \frac{2 \cdot \pi}{N \cdot \Delta(z \cdot e)} \quad \text{II.71}$$

$$N = N_d + N_s \quad \text{II.72}$$

N étant le nombre total de points, N_s les points échantillonnés et N_d les points d'extrémités de $V_I(z)$. L'application de la FFT sur $V_I(z)$ figure 4c, nous montre une distribution avec une fréquence centrale correspondant à un déplacement Δz_s figure.II.4d.

II.5.4.5. Modes multiples

Le raisonnement précédent justifiait l'existence d'un mode simple; en fait plusieurs types d'ondes se manifestent dans l'interaction des ondes acoustiques avec le milieu. On peut citer:

Les pseudo-ondes de surface LPSAW.

Les LSSCW

Les ondes de Lamb LLW

Les modes harmoniques des ondes de surface

Les ondes de surfaces (fondamentales)

Tous ces modes contribuent au signal $V(z)$. Un principe de mesure est basé sur le mécanisme d'interférence des ondes multiples. L'expression finale de $V(z)$ serait:

$$V(z) = \sum_0^n V_{in}(z) + V_L(z) \quad \text{II.73}$$

La réponse caractéristique de la lentille $V_L(z)$ est la même fonction que pour le cas d'un mode simple d'onde précédemment décrit. L'excitation efficace des ondes multiples sur l'interface résulte dans la déformation de la périodicité des pics et la forme des courbes. Dans le cas de la mise en évidence matérielle des modes multiples, il semble difficile de déterminer les propriétés acoustiques des matériaux en utilisant le modèle simplifié (équation II.59-60). Il y a lieu de recourir à l'analyse spectrale (figure II.6) comme la FFT (Fast Fourier Transform), en tant que moyen général pour analyser les propriétés acoustiques du matériau pour chaque mode.

II.6. Liquide de couplage.

Jusqu'à présent le liquide de couplage possède un rôle capital [25], de lui dépendent la transmission de l'énergie, la résolution (pour l'imagerie de surface) et la nature des objets qui peuvent être observés. Les ondes ultrasonores sont rapidement amorties par l'air. Par conséquent, le microscope acoustique utilise un liquide de couplage entre la lentille et l'objet, son choix est fonction de ces qualités acoustiques :

a) Sous forme liquide à température ambiante tel que l'eau [26], les métaux liquides [27] en particulier le mercure et le gallium, (Hg, Ga). Ces métaux ont une impédance acoustique comparable à celle de la plupart des solides, permettant une meilleure transmission des ondes dans les objets ; de plus , leur absorption ultrasonique est faible (4 fois un peu moins que l'eau) . Toute fois, des précautions doivent être prise en considération afin d'éviter des réactions chimiques avec d'autres métaux ; l'hélium liquide à l'état superfluide aux alentours de 0.4°K [28] que l'on rappellera dans ce paragraphe.

b) Sous forme gazeux [29] sous pression tel que l'argon et le xénon, les liquides cryogéniques [30] ($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{Xe}, \text{Ar}, \text{Ne}, \text{He}$), leur utilisation permet d'améliorer la résolution. En effet, la vitesse acoustique est faible aussi bien dans les liquides cryogéniques que dans les gaz, et que l'atténuation de l'onde acoustique à une certaine fréquence décroît en fonction de la température pour les liquides tels que l'hélium et inversement proportionnelle à la pression pour les gaz. Ces deux paramètres sont déterminants pour la résolution puisque celle-ci dépend de la longueur d'onde: $\{\lambda (\text{lambda}) = \lambda_x * e (\text{lambda} \times e)\}$.

c) L'air a l'avantage de ne pas introduire beaucoup de pollution mais par contre il présente un grand écart très considéré d'impédance dans le système : capteur-air-échantillon.[4]

Références.

- [1] E. Dieulesaint, D. Royer ."Ondes élastiques dans les solides" Masson et Cie, Paris 1974.
- [2] L. M. Brékhovskikh "Waves in layered media" Academic press, inc, N. Y. 1980.
- [3] B. A. Auld. "Acoustic fields and waves in solides". John wiley & Sons.
- [4] **N. E. Chakri**, "Caractérisation par échographie et par microscopie acoustique de BN Y₂O₃ dans la matrice (Al₂O₃-AlON)". Thèse de Magistère, Université Badji-Mokhtar Annaba(Avril 1992).
- [5] M. Doghmane, Thèse de Doctorat , Université Badji-Mokhtar, Annaba (2006).
- [6] M. F. Ashby, < Choix des Matériaux > (Dunod, Paris,2004).
- [7] R. A. Lemons et C. F. Quate , "A scanning microscope" , in proc 1973 .I. E.E.E.,vol. 67,pp. 18-20
- [8] C. F Quate , A. Atalar and H. K. Wikramasinghe , "Acoustic microscope with mechanical scanning a review", proc I. E.E. E.,vol.67,pp. 1092-1114, Aug. 1979.
- [9] R. D. Weglein, "A model for predicting acoustic material signature", appl. Lett., vol, 34, N°3,pp. 179-181, Feb 1979
- [10] A. Attalar. "A physical model for acoustic signature", J. App Phys.50 (12),pp.8237-8239, Dec.1979
- [11] W. Parmon, H. Bertoni "Ray interprétation of the matériel signature in the acoustic microscope" electronics Lett., vol. 15, pp.684-686, 10 oct. 1979
- [12]C.J.R. Sheppard, T.Wilson, "effects of high angles of convergences in V(z) in the scanning acoustic microscope. Appl. Lett, 38, pp858-859. (1981),
- [13] "Theoretical analysis of v(z) curves measured by acoustique line-focus beam, " electron. Lett, vol. 17, pp.534-536, july,1981.
- [14] "Theoretical analysis of v(z) curves measured by acoustique line-focus beam, " electron. Lett, vol. 18, pp.663-664, july,1982.
- [15] "Theoretical analysis for v(z) curves measured by acoustique line-focus beam, " in proc. 1982 IEEE ultrson symp. ,pp 623-628,1982.
- [16] E. A. Ash and C. R hill, "Material characterisation by acoustic microscope with line-focus beam, " in acoustical imaging , Eds. New york : plenum, 1982, vol . 12, pp.101-111.
- [17] " Effect of leaky saw parameteres on v(z) cuorves obtained by acoustic microscipy , "Elect. Lett vol .18,pp.668-670 july,1982
- [18] J. Kushibiki , K . Horu ,and Chubachi , "Multimode interference mecanism in v(z) curves obtained by acoustic lines-focus beam , "Elect . lett . , vol .19,pp.359-351, may . 1983
- 19] "Velocity measurement of multiple leaky waves on germanium by lines-focus beam acoustic microscope using FFT, "Elect . Lett , vol . 19,pp. 404-405,may 1989.
- [20] A. Atalar , "An angular-spectrum approch to contrast in reflection acoustic microscope, "J. Appl . phys, vol . 49,pp.5190-5139, oct . 1978
- [21]H. K. Wikramasinghe , "Contrast and imaging performance in the scanning acoustic microscope , " J , Appl . , vol .50,pp.664-672, Feb. 1979.
- [22] J . Kushibiki , K . Horu , and N . Chubachi , "Leaky saw velocity on water/silicon boundary measurement by lines-focus beam , "Electron . Lett . , vol .18 , pp. 732-734 , Aug . 1982 .
- [23] M. Greenspan and C. E. Tschiegg , "Speed of sound in water a direct method , " J . Res . Nat . But . Stand . ,vol . 59,pp . 249-254, oct . 1957 .
- [24] H . L . Bertonti and Tamir , "Unified theory of rayleigh-angle phenomena for aco ustic beam at liquid-solid interfaces, "J . Appl . phys . soc . , vol . 2,pp.157-172, 1973 .

- [25] J . M . M . Pinkerton, "The absorption of ultrasonic waves in liquids and its relation to molecular constitution, "Proc . Phys . Soc . , vol . B20,pp. 129-141,feb . 1949 .
- [26] R. A. Lemons, C. F. Quate "Acoustic microscope, scanning version, appl. Phys. Lett(24), 15 fev. 1974 pp 163-165.
- [27] J. Attal "Acoustic microscopy: Imaging microelectronic circuit with liquid metals, scanned image microscopy". Academic press 1980 pp 97-118.
- [28]] J. Attal, C. F. Quate "Investigation of some low ultrasonic absorption liquids"
- [29] H. K. Wikramasinghe , C. R. Petts "Gas medium acoustic microscopy". Scanned image microscopy, Academy press 1980, pp 57-78.
- [30] J. Heiserman "Cryogenic acoustic microscopy" Scanned image microscopy, E. A. Ash, Academic press 1980. pp 71-72.

Chapitre III

TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE

CARACTERISATION

III. TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

III.1. Élaboration d'une céramique supraconductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par voie classique.

III.1.1. Mode opératoire.

La préparation d'un matériau céramique par voie classique [1,2] est basée sur quatre étapes principales:

- préparation des poudres
- calcination
- mise en forme ou pressage
- frittage.

Ces étapes sont illustrées par l'organigramme de la Figure 1 qui montre les étapes subies par les poudres de départ jusqu'à l'obtention du matériau fritté.

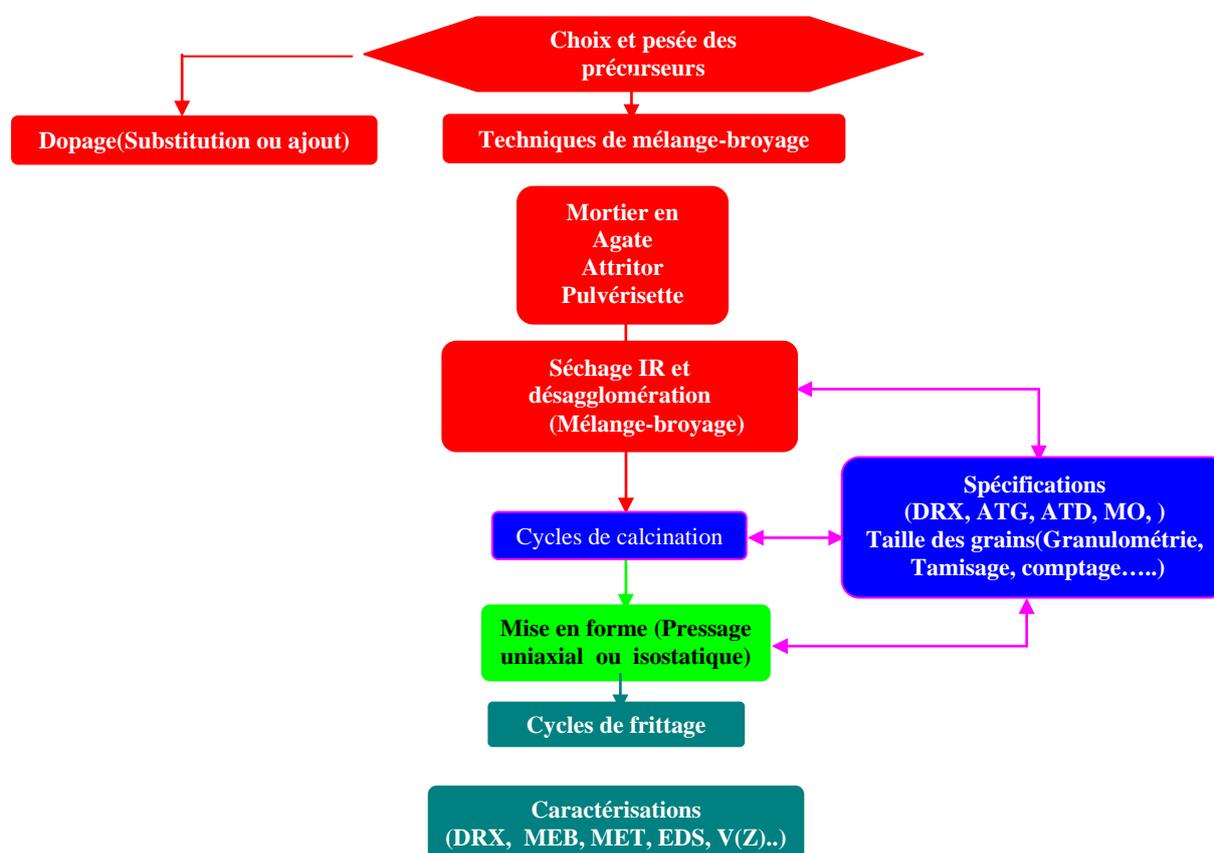


Fig. III.1 : Organigramme d'élaboration d'une céramique classique en laboratoire.

III.1.2 Choix et pesée des précurseurs

Les poudres choisies avec des puretés élevées (> 99 %) sont pesées par une balance électrique (OHAUS, précision 0,0001 g) (figure III.2), pour atteindre la composition stoechiométrique recherchée.



Fig. III. 2 : Balance

III.1.3. Mélange-Broyage.

Cette opération permet l'homogénéisation de la préparation, aussi bien du point de vue composition, effectuée par le mélange intime des constituants que du point de vue de la granulométrie. Le broyage permet d'affiner la gaussienne de répartition de la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne de l'ordre du micron ou du nanomètre. Nous avons effectué des broyages successifs intercoups [3].



Fig. III. 3 : bol en agate (gauche) ; Pulvérisette Fritsch 6 (droite).

Le mélange-broyage est effectué par un mortier en agate ou par pulvérisette. L'appareil utilisé est une pulvérisette de marque Fritsch VI (figure.III.3). Etant donné sa géométrie, Il permet le broyage de quantités allant jusqu'à 40 g environ avec une taille minimale de grains inférieurs à 1 μ m. Une puissance de 880 WATTS pour une fréquence allant de 50 jusqu'à 60 HERTZ et une vitesse maximale de 600 tours par minutes. Un affinement optimal de la poudre pourrait être obtenu avec de faibles vitesses. Un bol en agate où on introduit avec les

constituant à mélanger des billes en agate (deux de diamètre 20 mm et quatre de diamètre 10 mm, il est animé d'un mouvement planétaire avec une vitesse constante.

III.1.4 calcination.

L'étape de calcination consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents, un cycle thermique au cours duquel ils vont réagir essentiellement par des phénomènes de diffusion en phase solide pour former la phase cristalline recherchée. Cette étape sert principalement à décomposer les carbonates, les hydroxydes ou autres matériaux de départ, car, si les gaz de décomposition de ces matériaux étaient libérés pendant le frittage, ils pourraient remettre en cause la cohésion du produit fritté. La calcination, bien que très utile pour l'homogénéité du produit fini, implique un grossissement des grains du mélange des poudres de départ et donc la nécessité d'un deuxième broyage. De plus une croissance privilégiée des grains pendant cette étape pourrait créer des problèmes d'anisotropie des propriétés physiques dans les échantillons frittés.

III.1.5 Mise en forme des échantillons.

Nous n'avons pas utilisé de liant organique dans nos poudres de départ pour ne pas introduire d'impuretés malgré son intérêt d'amélioration de la coulabilité de la poudre lors du pressage (pour minimiser les problèmes d'adhérence sur les parois du moule).

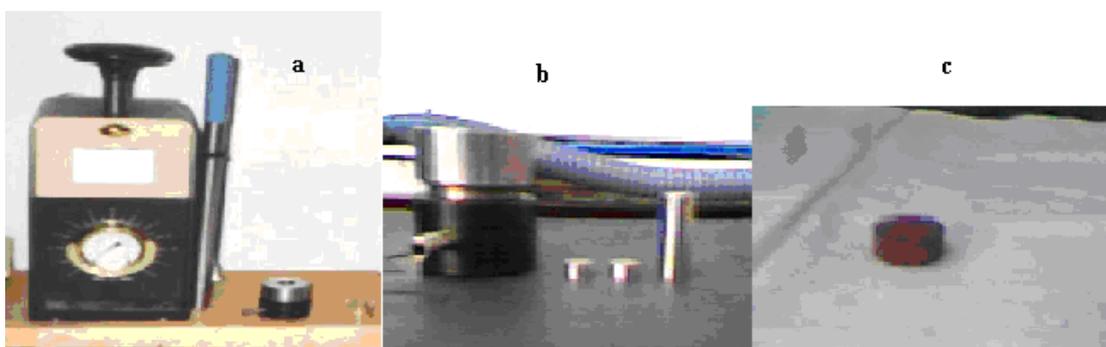


Fig. III.4: Pressage uni axial à froid : a- Presse; b- Matrice cylindrique; c- Echantillon cru.

Le mélange des poudres broyées est compacté uni axialement à froid dans une presse (Noshok,, Cristal Laboratory , 12 tonnes E-Z Press). La matrice de forme cylindrique est dotée de poinçon et contre poinçon en acier inoxydable (Figure III.4).

L'ensemble sera placé dans la presse uni axiale qui donnera sa forme en exerçant un effort sur le poinçon supérieur. La densité des échantillons crus a été déterminée selon la relation $d=m/v$ où m est la masse de l'échantillon et v est le volume. Les dimensions des échantillons sont mesurées avec précision de 0,01 mm (pied à coulisse). La mise en forme des échantillons est réalisée dans une matrice en acier (bronze) conçue pour donner des échantillons cylindriques de 13 mm de diamètre, et une longueur d'environ 3 mm. (Figure 4c) dont les parois latérales, qui sont en contact avec la poudre sont polies afin de faciliter le démoulage de l'échantillon.

La poudre est répartie par fraction de 1g ou 2g de façon à obtenir des disques après pressage aux dimensions souhaitées, c'est -à- dire une épaisseur de 5 à 6 mm pour un diamètre de 6 mm pour les échantillons utilisés en dilatométrie, une épaisseur de 3 à 4mm pour un diamètre de 12,6 à 13 mm pour les échantillons utilisés en frittage.

III.1.6.traitements thermiques.

Les traitements thermiques (calcination, frittage, recuit, trempes, etc.) ont été réalisés dans un four tubulaire horizontal de marque Vecstar modèle VCTFS (figure.5), caractérisé par une zone chauffée avec des éléments chauffants constitués de SiC, donnant une température uniforme $\pm 1^\circ\text{C}$ sur une zone de 50 cm. La régulation de chauffage est contrôlée par un régulateur Eurothème équipé de microprocesseur, permettant de programmer le four, de chauffer de l'ambiante à 1600°C avec une vitesse maximum de 300°C/h (choc thermique sur le tube de travail en alumine) et une régulation à $\pm 1^\circ\text{C}$ autour de la température de consigne. La température de la consigne est ajustée ($+10^\circ\text{C}$) de manière à avoir la température réelle de l'échantillon (Fig. III.5). Avant toute utilisation du four, un étalonnage est effectué pour connaître les températures appliquées et la très grande sensibilité des phases synthétisées aux variations de températures. Une comparaison de la température de four avec celle donnée par un thermocouple externe permet de déduire l'écart de température ΔT qui peut exister et qui doit être pris en considération lors des traitements thermiques.

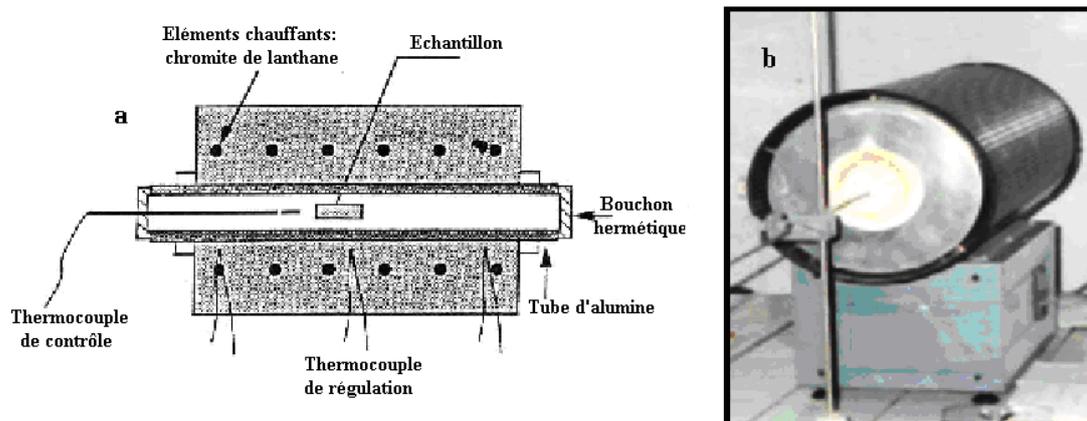


Fig. III. 5: Schéma du four tubulaire (calcination, frittage, recuit)

III.1.7. Le frittage.

Le frittage est l'une des étapes les plus importantes dans le processus de synthèse de la céramique, elle est liée aux caractéristiques du précurseur utilisé d'une part, au cycle thermique du frittage d'autre part ; et à l'introduction éventuelle d'ajouts. Le frittage de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ constitue un passage obligatoire pour la fabrication d'une céramique. Au cours du frittage, les différentes forces motrices font évoluer le matériau vers un état où son enthalpie libre globale diminue. Ces énergies motrices peuvent résulter de l'existence d'un

gradient de défauts ponctuels ou bien de l'excès d'énergie libre superficielle dans un système finement dispersé

III.2. Élaboration d'une céramique supraconductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par auto combustion (SHS).

La méthode SHS (Self-propagating High- temperature Synthesis) consiste à amorcer une réaction chimique exothermique par un apport local de chaleur dans un mélange de réactifs sous forme de poudre libre ou compactée (Figure III.6). Cette méthode puissante présente plusieurs avantages pratiques et économiques, suffisants pour supplanter les procédés conventionnels: temps d'élaboration très court, grande pureté, basse consommation d'énergie et un équipement réduit. L'énergie dégagée est suffisante pour que la réaction s'auto entretient jusqu'à la transformation totale des réactifs (figure 7) [4-6].

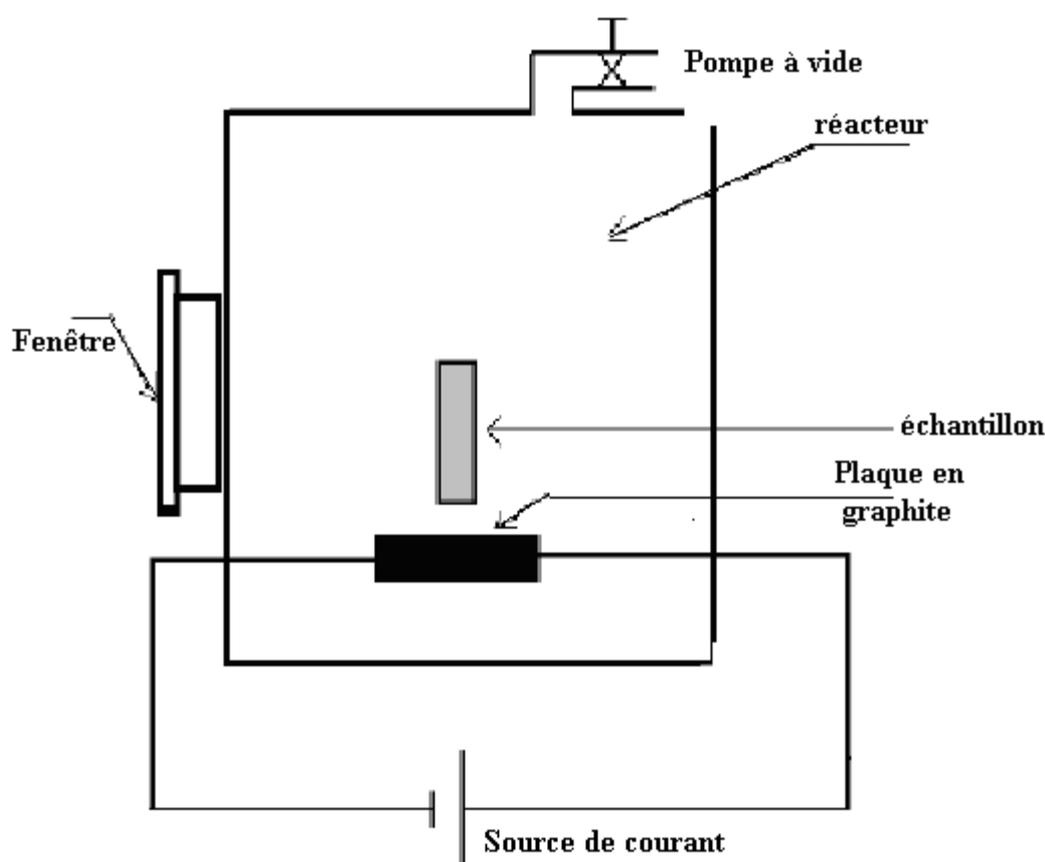


Fig. III.6 : Chambre à combustion d'un réacteur SHS à pression constante (Laboratoire LEREC).

Donc, si l'on amorce la réaction non pas dans l'ensemble d'un échantillon, mais sur l'une de ses extrémités, la réaction amorcée va dégager une chaleur importante, chauffer l'intérieur de l'échantillon, faire réagir une couche supplémentaire, qui elle même chauffera une autre couche un peu plus à cœur de l'échantillon et nous avons donc une onde de chaleur, parallèle à une onde de réaction chimique, qui va se propager tout au long de l'échantillon jusqu'à transformation complète des réactifs. [6,7] Ce qui nous permet de remarquer les types

de combustion: combustion solide - solide, solide - gaz. La synthèse peut également se faire sous air, sous vide et sous gaz inerte (argon) ou réactif [8-11,14-16].

La réaction est normalement lancée de la surface témoin avec un flux de chaleur ou énergie rayonnante (filament en métal réfractaire tel que W ou Ta, rayon laser, plaque de graphite) [4,5]. L'ignition du processus combustion solide (CS) est obtenue quand une petite mais significative couche de poudre de réactif est chauffée rapidement au-dessus d'une température où le taux de la réaction chimique est suffisamment haut pour obtenir un dégagement de la chaleur plus haut que la dissipation [6]. Contrairement à la température adiabatique T_{ad} , la température d'ignition T_{ig} ne peut pas être facilement calculée. Elle représente une valeur très complexe strictement liée aux détails du mécanisme de réaction [3, 4, 6] (figure III.7).

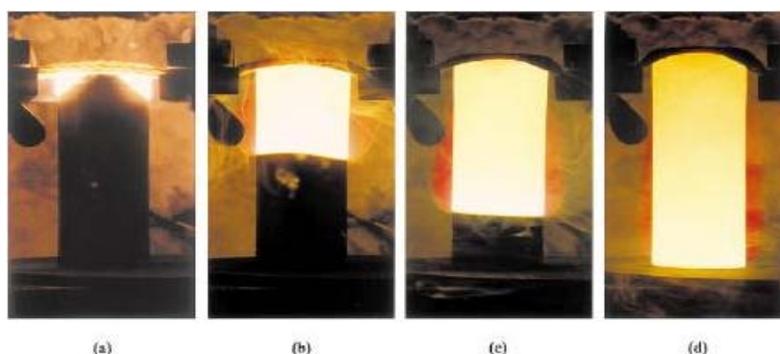


Fig.III.7 : Ignition et propagation du front dans le système BiSrCaCuO [15].

III.3. Méthodes d'analyse thermique.

Généralement, l'analyse thermique est définie comme la mesure de la variation de certains paramètres, pour certaines propriétés physique du matériau en fonction de la température et permet de mettre en évidence les transformations physiques et chimiques subies par le matériau lors du traitement thermique.

III.3.1. Analyse thermo gravimétrique (ATG).

L'ATG est la mesure de la variation de masse en fonction de la température ou du temps. Nos manipulations ont été réalisées avec des appareils de marque « Setram-type TAG24 » qui permet de chauffer l'échantillon sous forme de poudre ou de barreau jusqu'à une température maximale de 1500 °C avec une vitesse de montée ou de descente maximum de 100 °C/h. On peut travailler également sous atmosphère contrôlée.

III.3.2. Analyse thermo différentielle (ATD).

L'ATD consiste en la mesure de la différence de température entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence en fonction de la température et du temps. Les mesures de pertes de masse et d'échanges de chaleurs sont réalisées simultanément. Tout phénomène

thermique au sein de l'élaboration fait naître une différence de température avec le creuset de d'écart référence qui lui ne subit pas de transformation. Le maximum d'écart en température est atteint en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température soit de nouveau atteint. L'ATD accuse la décomposition des hydrates, une perte d'eau accidentelle, les décarbonations, le départ de constitution des minéraux argileux, les transformations allotropiques et d'une façon générale les néo cristallins. Les poudres analysées en ATG/ ATD sont placées en creuset de platine ou en creuset d'alumine.

III.3.3. Analyse dilatométrique.

La dilatométrie est une méthode d'investigation qui permet de suivre au cours d'un cycle thermique la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Les analyses dilatométriques permettent principalement d'observer les transformations physico-chimiques du matériau d'une part, et de caractériser les différents stades du frittage des céramiques d'autre part.

La mesure se fait par contact mécanique entre un poussoir en alumine de diamètre 4 mm et l'échantillon déposé sur une cale également en alumine. L'autre extrémité du poussoir est reliée à un ressort à lame qui assure une pression variable qui se transmet ainsi à l'échantillon. Cette extrémité du poussoir en alumine est de plus reliée à un rayon de fer doux qui peut se déplacer librement dans une bobine inductive.

Lorsque l'échantillon prend du retrait, l'extrémité de la tige d'alumine qui la touche transmet le déplacement au noyau de fer doux qui génère ainsi un courant induit dans la bobine. Un système de convertisseurs préalablement étalonnés permet de convertir le signal induit en retrait direct, l'acquisition du message se faisant par ordinateur. Un traitement informatique permet de tracer des courbes de retrait relatif en fonction de la température ou du temps de palier ainsi que les courbes dérivées correspondantes.

Plusieurs essais préliminaires nous ont conduit à adopter une longueur d'échantillon que nous sommes efforcés de garder constante. Les échantillons utilisés se présentent sous forme de barreaux cylindriques pressés uni axialement à 1 et 2 t/cm², de diamètre initial 6 mm et de longueur comprise entre 5 mm et 6 mm.

III.3.3.1. Description de l'évolution de la dilatométrie.

On peut distinguer sur la figure III.8 ci-dessous 7 étapes d'évolution [17]

Stade 1: aucun mécanisme de frittage n'est actif, nous n'observons qu'une dilatation naturelle de l'échantillon.

Stade 2: ce stade correspond à la formation de cols entre les grains pas action par exemple de la diffusion surfacique, mais sans densification ni croissance de grains.

Stade 3: la température augmente, les mécanismes avec retrait interviennent et agissent sur les dimensions de l'échantillon. Apparition d'un point d'inflexion à la courbe, changement de direction vers le bas.

Stade 4: densification est accélérée, au fur à mesure que celle-ci se poursuit, on peut provoquer une croissance des grains. Les particules perdent leur identité et une progression de la formation de cols provoque un réseau tridimensionnel. Les pores diminuent et évoluent d'une porosité ouverte vers une porosité fermée.

Stade 5 : la tendance des pores à prendre des formes sphériques, causée par la croissance de grains, à rester isolés dans la masse de produit .Le retrait atteint son maximum et il est inutile de continuer à chauffer l'échantillon car les porosités résiduelles ne peuvent pas s'éliminer.

Stade 6 : La température augmente, une porosité secondaire se forme par diffusion de joint de grains et coalescence des lacunes à cause de ce type formation il est préférable d'arrêter de chauffer à la température atteinte au stade 5.

Stade 7 : la température diminue, il n'y a plus d'énergie pour continuer le retrait .Nous avons tout simplement une contraction naturelle du matériau.

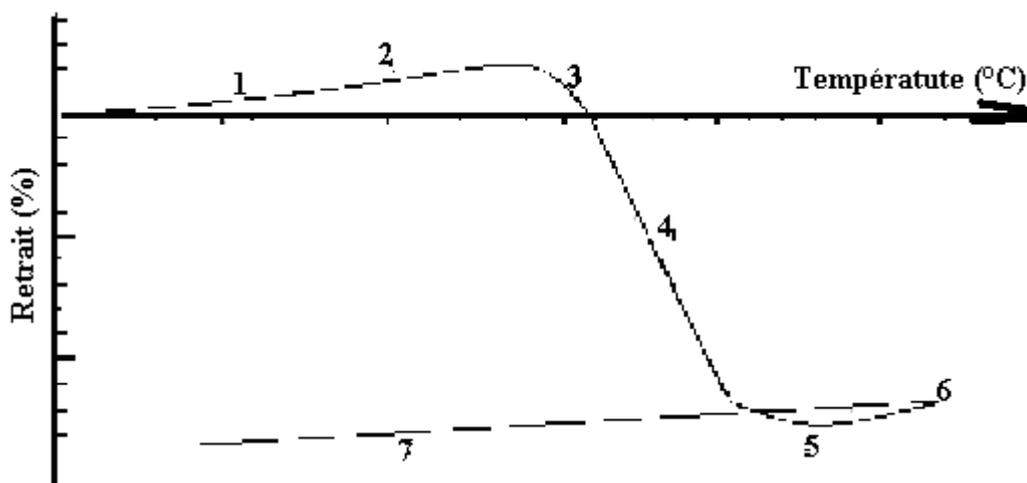


Fig. III. 8 : Courbe typique du retrait d'un échantillon en fonction de la température.

III.4. Méthodes de caractérisation.

III.4.1. Prosimètre à mercure

La porosité est la propriété d'un milieu de comporter des pores, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non. La porosité est aussi une valeur numérique qui caractérise ces interstices [17-20]. Une fissure est un espace vide dont deux dimensions sont nettement supérieures à la troisième. La porosité de fissure est liée à des contraintes mécaniques ou thermiques.

Rayon des pores	Classe	Etat de l'eau
< 0,0001 mm	Microporosité	eau de rétention exclusivement
0,0001 à 2,5 mm	Porosité capillaire	eau capillaire et eau gravitaire
>2,5 mm	Macroporosité	eau gravitaire dominante

En hydrogéologie, des distinctions ne sont plus exclusivement géométriques mais se réfèrent à l'eau contenue dans le milieu poreux, à ses liaisons physiques avec la matrice solide et à ses mouvements possibles. En se référant à la gamme des tailles moyennes des interstices

d'un milieu poreux et aux états physiques de l'eau contenue, une classification des porosités a été proposée.

En prenant en compte de la connexion entre les interstices il a été distingué :

-la porosité formée par les seuls vides intercommunicants : porosité ouverte
-la porosité formée par les vides non interconnectés : porosité fermée ou porosité vacuolaire (Schoeller, 1955), dénommée aussi porosité résiduelle (Houpert, 1956), qui ne permet aucune perméabilité.

Pour mesurer la porosité, on peut déterminer trois paramètres :

- V_t , qui est le volume total de l'échantillon ;
- V_s , qui est le volume de l'échantillon sans sa porosité ;
- V_p , qui est le volume des pores.

La porosité ouverte est le rapport du volume des vides intercommunicants d'un milieu poreux à son volume total; porosité permettant le mouvement d'un fluide à travers le milieu. La porosité fermée est la Porosité contenant des interstices ne communiquant pas entre eux, exprimée par le pourcentage du volume total occupé par ces interstices; elle est numériquement égale à la différence entre la porosité totale et la porosité ouverte.

L'appareil utilisé est un micrométrie "porosizer" permettant d'une part de mesurer la dimension et la répartition des pores intergranulaires (entre 300 μ m et 0,06 μ m) et d'autre part de calculer la densité réelle (sans tenir compte de la porosité intra-granulaire). Les cellules utilisées permettent de travailler sur poudre ou sur céramique frittée. La mesure est basée sur les phénomènes de capillarité liés à un liquide non mouillant ($\theta > 90^\circ$). Dans le cas du mercure (non-mouillant) si on suppose que les pores sont sous forme cylindriques la loi de capillarité s'écrit alors : $d = -4\delta / p \cos\theta$ où d est le diamètre du pore ; δ est la tension de la surface liquide / solide, égale à 485 dynes/cm²; θ est l'angle de contact.

Le mercure est un des liquide qui mouille le moins les solides ($\theta = 130^\circ$), avec une tension de surface qui vraie très peu ($\delta = 485$ dynes/cm²) quelles que soient les substances solides avec les quelle il est contact. Le volume de mercure qui pénètre la substance est mesuré directement par un capacimètre en fonction de la pression appliquée. Ceci permet de tracer la variation de (d) en fonction du volume des pores, soit en courbe cumulative soit en courbe incrémentale. On peut calculer le volume massique de l'échantillon V_m connaissant la densité du mercure et le volume de la cellule .on peut donc en déduire soit la densité apparente d_a : $d_a = M/V_m$, où M est la masse de l'échantillon. Soit la densité réelle d_r en faisant la soustraction entre V_M et le volume des pores ouverts par unité de masse de l'échantillon V_P : $d_A = M/(V_M - V_P)$, où V_M est le volume des pores inter-granulaires. La densité théorique d_T du matériau est donnée par : $d_T = M/(V_M - V_P - V_F)$, où V_F est le volume de la porosité fermée (par unité de masse de l'échantillon). Connaissant la densité théorique, on a :

$$P_O = V_P / V_M = 1 - d_a / d_r$$

$$P_f = V_f / V_M = (d_t - d_r) / d_t \cdot d_a$$

$$P_t = P_f + P_o = 1 - d_a / d_t$$

P_O , P_f , P_t représente respectivement la porosité ouverte, fermée et totale.

III.4.2. Microscope électrique à balayage (MEB).

L'étude de la microstructure (morphologie, taille des grains, joints de grains...) a été faite avec un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM6400F, résolution 1.5 nm, $V = 0.5-30$ kV au laboratoire LIMHP de Paris en France sur des échantillons préparés (surface polie) et sur fracture.

III.4.3 Appareille Diffraction à Rayon X (D R X).

Diffraction INEL avec une anticathode de Cuivre (raie $K\alpha$) $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; le balayage est compris entre 10 et 120° et un pas de $2\theta = 0.015^\circ$ (figure III.9). Ce diffractomètre présente un outil idéal pour toutes les études de diffraction aux rayons-X, il collecte simultanément les rayons-X sur 120 degrés- 2θ (ou 90 degrés- 2θ) sans aucune translation du détecteur ou de déplacement du mouvement 2θ .

Le diffractomètre INEL comprend, dans sa conformation de base:

- Un détecteur courbe CPS 120.
- Une platine verticale modulable.
- Un générateur de rayons-X :
 - Puissance $2,5$ ou 3 kW
 - Voltage: $10-60$ kV
 - Courant: $0-55$ mA
 - Pilotage par PC en option.
- Une électronique de commande.
- Un meuble.
- Une enceinte de protection.
- Un logiciel d'applications.

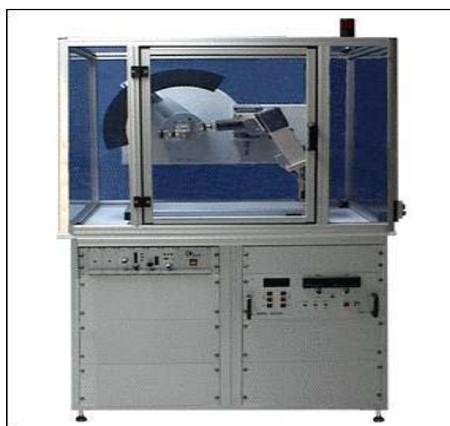


Fig. III.9 : Diffractomètre INEL

III.4.4. Analyse qualitative EDS.

La composition chimique des échantillons est analysée par EDS (dispersive energy X-ray system), associé au MEB.

III.4.5. Résistivité électrique.

La mesure de $R(T)$ a été effectuée avec le même dispositif que celui décrit ci-dessous. Cette mesure permet de déterminer la température critique T_C (on set, off set, mid point) et la largeur de la transition qui donne l'homogénéité du produit d'une part et de la qualité des jonctions entre grains supraconducteurs d'autre part.

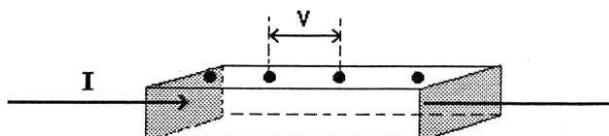


Fig. III.10 : Technique des Quatre points. (Contacts à l'indium assistés par ultrasons).

La méthode utilisée est celle des quatre pointes alignées. Quatre contacts à l'indium sont disposés sur l'échantillon par ultrasons (figure III.10). Les échantillons à tester sont sous forme de barreaux. On choisit le courant suivant la résistivité de l'échantillon à l'ambiante, celui-ci varie de quelques mA à quelque centaine de μA .

III.4.6. Moment et susceptibilité magnétiques.

Les mesures du moment magnétique m (T) en fonction de la température en Z. F. C (Zero Field Cooling) et en F. C. (Field Cooling) ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID " Quantum Design ".

L'échantillon est placé dans un champ magnétique uniforme vertical (55 KG) puis il est translaté verticalement dans la zone où le champ est homogène. Le flux à travers un ensemble de quatre bobines de détection disposées en double gradient mètre est mesuré à l'aide d'un SQUID.

Le signal détecté donne accès à la dérivée seconde d^2m_z/dz^2 : m_z étant la composante verticale du moment magnétique m acquis par l'échantillon. Le programme d'exploitation du système de mesure permet de traiter le signal mesuré et une double intégration permet de calculer m_z . Le programme "iterate regression" corrige la position moyenne de l'échantillon mise en cause de la dilatation du porte échantillon en fonction de la température. Après soustraction du signal du porte-échantillon, On obtient :

$$M_z = V\chi H_a$$

Où V est le volume de l'échantillon, χ est la susceptibilité magnétique de l'échantillon, H_a est le champ magnétique appliqué.

La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température permet d'évaluer également les paramètres du supraconducteur : le volume supraconducteur, la température critique T_C , la transition. La mesure a été effectuée avec un susceptomètre "lake shore 700AC" permettant de faire des mesures en champ alternatif.

On peut distinguer effets différents selon la méthode utilisée pour mesurer la susceptibilité magnétique :

- en FC (Field Cooling) : l'échantillon est refroidi sous champ et la mesure se fait pendant le refroidissement. Cette mesure permet d'observer l'effet meissner. Les flux qui pénètre l'échantillon à $T > T_C$ sont alors piégés et ne sont pas expulsés lorsque $T > T_C$.
- en Z FC (Zero Field Cooling): est d'abord refroidie à 4,5 K, sans champ, les mesures sont faites en chauffant sous champ. La mise sous champ entraînent des courants à la surface de l'échantillon qui empêchent la pénétration du flux magnétique: c'est l'effet d'échange.

Ce magnétomètre à SQUID permet de mesurer les caractéristiques magnétiques avec une grande précision (10^{-8}). De plus, la régulation de température peut s'effectuer à 10^{-3} K près dans une large gamme de température (4.5 à 300 K).

Estimation du volume supraconducteur :

On peut estimer le volume supraconducteur d'un échantillon à partir des courbes obtenues par la mesure de susceptibilité magnétique.

$$\chi'(\text{e.m.u./ cm}^3) = (\text{moment} / H_a) (d / m)$$

$$\chi'(\text{SI}) = (\text{moment} / H_a) (d / m) * 4 \pi$$

H_a : est le champ appliqué en gauss.

M : est la masse de l'échantillon en gramme.

D : est la densité de l'échantillon.

Le moment est donné en e.m.u. Le calcul du volume supraconducteur est, en fait, affecté par les variations du moment magnétique qui dépend de la forme des échantillons mesurés et des phénomènes engendrés par le champ appliqué :

a) le champ appliqué (H_a) crée des courants supraconducteurs dans les grains qui expulsent celui-ci des grains et empêchent donc le champ appliqué de pénétrer dans les pores. Alors les pores deviennent supraconducteurs et le volume supraconducteur est surestimé

$$(V_{\text{sup}} = V_{\text{grains}} = V_{\text{pores}}).$$

b) les flux dans les pores sont piégés par les défauts et ne sont pas expulsés lorsque $T > T_C$, les effets de joints de grains sont alors supprimés et le volume supraconducteur est sous-estimé. Les grains dans les composés bismuth sont sous forme de plaquettes, un paramètre de forme qu'il faut tenir en compte.

En effet, si la plaquette est considérée comme un échantillon infiniment long, le champ appliqué étant perpendiculaire au plan (a, b) et subit un effet démagnétisant ($H_d = \eta M$, η est le coefficient démagnétisant qui dépend de la forme de l'échantillon) qui s'ajoute au champ magnétique appliqué

$$[H + M = H_a + H_d + M = 0 \text{ donc } M = -H_a / (1-\eta) \text{ et } \chi = -1 / (1-\eta)],$$

Alors le volume supraconducteur de la plaquette surestimé.

Par contre, si le champ appliqué est parallèle au plan (a, b) et la plaquette ne subit pas d'effet démagnétisant, la mesure du champ magnétique expulsé sera caractéristique du composé. Dans nos expériences, on ne tient pas compte de ce facteur de correction puisqu'il est difficile d'accéder réellement à la mesure du volume supraconducteur. La mesure sera une caractéristique du supraconducteur en volume seulement.

Références

- [1] W.D.kinger,H.K.bowen,D.R.uhlman,"introduction to ceramic",john wiley and sons, new York, 1975.
- [2] C.A. jounne, "traité de céramiques et matériaux minéraux", septima, paris,1984.
- [3] Thèse d'Etat M. Guerioune, Université de Annaba. 1994
- [4] A.G. Merzhanov, combustion processes that synthesize materials, journal of materials processing technology 56 (1996) 222-241.
- [5] M. Ali Rachedi, A. Hendaoui, D. Vrel, W. Bounour, A. Amara and M. Guerioune, International Journal of SHS, vol 15, n°4, pp 308-313 (2006).
- [6] Umberto Anselmi -Tamburini, Filippo Maglia, Giorgio Spinolo, Z.A. Munir, and Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials, Chimica & Industria - December 2000, Science and Technology.
- [8] D. vrel, M.-f. Beaufort, *self-propagating high-temperature synthesis (SHS)* : le point des recherches en france,
- [9] Z. a. munir, self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion .materials science reports 3 (1989) 277-365.
- [10] Caroline curfs -2002.
- [11] A.O. Kunrath , I.E. Reimanis , J.J. Moore, Combustion synthesis of TiC–Cr₃ C₂ composites, Journal of Alloys and Compounds 329 (2001) 131–135.
- [12]-L. Chen, G. Groboth and E. Kny. Thermophysical Propagating of Al₂O₃-TiC_x (X=0- 1) Composites Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) 1999 Trans Tech Publications ,Switzerland.
- [13] Q. Dong , Q. Tang , W.C. Li , D.Y. Wu , The effect of ZrO₂ nanoparticles on TiO₂–Al–C, combustion synthesis system, Materials Letters 55 (2002) 259– 264.
- [14] D. c. halvereson, improving the uniformity in combustion-synthesized titanium carbide. journal of materials science, vol.30, (1995), 3697-3703.
- [15] D. c. halvereson, improving the uniformity in combustion-synthesized titanium carbide. journal of materials science, vol.30, (1995), 3697-3703.
- [16] Dominique vrel, synthèse de matériaux céramiques par combustion auto - entretenue de poudres .modélisation et application au carbure de titane. Thèse, paris nord, 1995
- [17] W. Ramdane, B. Bendjemil, **N. E. Chakri**, M. Guerioune, D. Vrel, 3éme Journee Scietifiques et techniques 25-26 Novembre 2006.Université de Skikda
- [18] M. Guerioune,Y. Amiour, A Benaldjia, B. Bendjemil, **N. E. Chakri**, A. Harrat. SHS 2007, Dijon, France.1-5 Juillet (2007)
- [18] Cizeron G. « Le frittage sous son aspect physico-chimique ». L'industrie céramique, n°6111,pp 713-729, Octobre 1968.
- [19] Larousse 1904,
- [20] Versluys, 1912
- [21] Littré (1877) : " Qualité d'un corps poreux "
- [22] Le Robert (1973)

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

IV. Résultats et Discussions

Introduction.

Depuis plusieurs années, on s'aperçoit d'un développement remarquable et sans précédent des nouvelles classes de céramique qui provoquent la supraconductivité à haute température critique (SHTC) [1-3]. En raison de leurs propriétés très intéressantes (densité de courant critique, réponse diamagnétique, caractéristiques mécaniques de la céramique supraconductrice : (module de Young, atténuation, etc...), ces matériaux promettent une candidature potentiel et sans précédent pour les applications dans les technologies [4-7]. Ces propriétés dépendent étroitement de l'état de la microstructure, ce qui est reconnu et exprimé par la bibliographie. Plusieurs références [8-11] se penchent sur l'étude de microstructures et beaucoup de variables caractéristiques telles que (variations stoechiométriques, distribution de la taille des pores...) provoquent une influence sur les vitesses d'ondes caractéristiques du matériau.

Les différentes particules constituant la microstructure semble être disposer principalement à affecter les vitesses d'ondes ultrasoniques [12-14]. Les caractéristiques les plus importantes de la microstructure sont établies durant l'exercice du frittage. Les mesures des constantes élastiques par la technique des ondes ultrasonores, nous informe beaucoup sur les caractéristiques mécaniques du matériau, sensible aux densifications et aux micros fissures qui influent sur les propriétés fondamentales des matériaux. En d'autres termes, les propriétés élastiques sont sensibles à la variation de densification de la microstructure et des moyens de fusion. Pour cela, plusieurs études et beaucoup de mesures sur ces propriétés ont été élucidés [15-18], pour les matériaux supraconducteurs à T_c élevé par la technique des ultrasons dans la gamme de fréquences du kilohertz et du mégahertz. L'augmentation et la diminution respective de E et de G (la variation du module de Young E et du module de cisaillement G) correspondent à l'élimination des porosités et reflètent les divers concentrations de la phase liquide [19,21] ; les vitesses d'ondes sont également reliées aux propriétés élastiques des matériaux [12]. Ainsi, la connaissance des vitesses d'onde, longitudinale, transversale et de Rayleigh etc. (Notées, V_L , V_T et V_R), sont essentielles pour les céramiques. Plusieurs travaux [22-26] montrent le rôle prépondérant exercé par la fréquence, le liquide de couplage et de l'atténuation qui influent sur la transmission de l'énergie et de la résolution de l'image. Durant le balayage de l'onde sur l'échantillon les porosités se comportent comme des puits de potentiel absorbant de l'énergie. Dans ce travail, l'analyse de la signature acoustique $V(Z)$ nous permet la détermination des vitesses et de E,G de la céramique supraconductrice à haute température critique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (dite: Bi-2212).

Les faibles densités de courant critique des matériaux supraconducteurs à haute-température critiques (HTC) peuvent être provoquées par les imperfections des microstructures. Les porosités et les micros fissures influent sur le courant efficace.

Notre travail sera axé sur l'élaboration et la caractérisation de la microstructure de la céramique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ et de son évolution durant le traitement thermique. L'étude par analyse au moyen du dilatomètre a été utilisée pour mieux comprendre le mécanisme du retrait durant le frittage. La microstructure des échantillons frittés a été caractérisée en termes de distribution de pores et de densité apparente. La porosité ouverte est mesurée au moyen d'un porosimètre à mercure.

Du point de vue de la méthode ultrasonique, les inhomogénéités de la structure et l'arrangement géométrique de la microstructure agissent sur les paramètres ultrasoniques. Les pores agissent remarquablement sur les caractéristiques mécaniques: Modules de Young, de cisaillement et coefficient de poisson. Pour comparer les résultats obtenus, la caractérisation acoustique au moyen de la signature acoustique $V(Z)$ a été effectuée.

IV.1. Synthèse des poudres supraconductrices.

La synthèse de la poudre par réaction à l'état solide des précurseurs Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 et CuO , doit nous conduire à :

- Petite taille des particules avec une distribution étroite.
- Présence de la phase 2212 en grande proportion (majoritaire).

La taille des grains influe beaucoup sur le frittage de la poudre pressée. Les précurseurs, l'homogénéité du mélange, les conditions de calcination (Temps de palier, atmosphère,...) sont caractéristiques de la poudre synthétisée. (Tableau IV.1).

Produit	Masse molaire	Densité (g/cm^3)	Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	Forme cristalline
Bi_2O_3	465,96	8,20	860°	Cubique
SrCO_3	147,63	3,70	1497°	Rhomboédrique ou hexagonal
CaCO_3	100,09	2,7	1340°	Rhomboédrique ou hexagonal
CuO	79,55	6,93 - 6,45	1326°	monoclinique

Tableau. IV.1 : Caractéristiques des précurseurs [27].

La poudre est préparée à partir d'un mélange de Bi_2O_3 (99%), SrCO_3 (99%), CaCO_3 (99%) et CuO (99%) dans les proportions stœchiométriques Bi-Sr-Ca-Cu = 2,2-1,8-1-2 [28]. Sur le diagramme quaternaire Bi-Sr-Ca-Cu, le domaine donnant lieu à la formation de phases de type 2212 certaines compositions nominales ont été proposées et peuvent donner une phase pure, contenant au plus une raie faible de la phase 2201: $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ [29], $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ [29], $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ [30]. Dans notre cas, nous avons utilisé la même composition (2,2-1,8-1-2) pour toutes les préparations [31, 32]. Le mélange est passé à la pulvérisette pendant deux heures.

L'analyse granulométrie, donne une répartition moyenne de $0.6\ \mu\text{m}$ (Figure IV.1). Le mélange-broyage par pulvérisette, pour l'obtention d'un mélange bien homogène et une grande réactivité de la poudre, est meilleur par rapport à celui issu du mortier.

Volontairement, nous avons laissé un flacon de poudre un mois sous air pour voir l'effet de l'humidité sur la granulométrie de notre poudre. On observe une deuxième répartition des grains ($15\ \mu\text{m}$) qui est due à la formation d'agglomérats de poudre en présence de l'humidité (Figure. IV.2). Aussi, on doit noter que nous avons procédé à plusieurs broyages successif intercoupés.

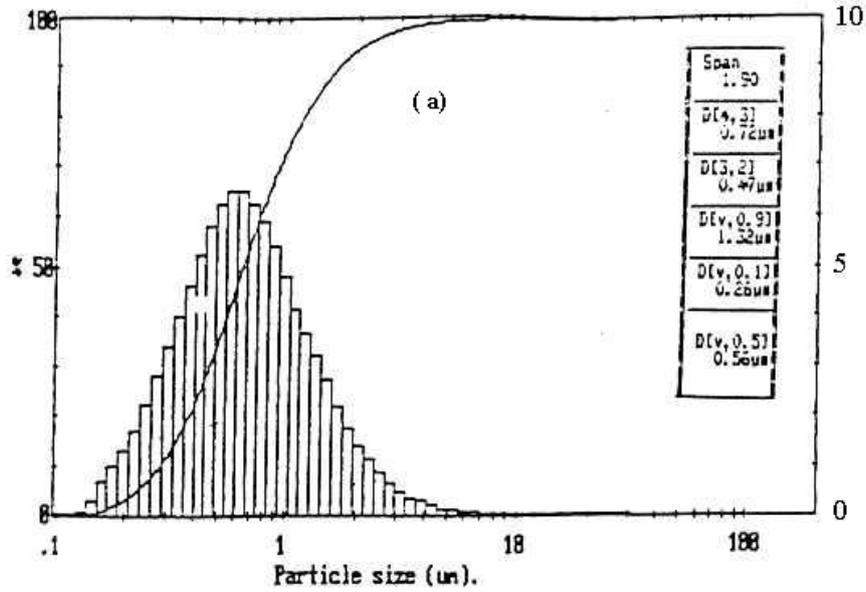


Fig. IV.1 : Distribution granulométrique issue du mélange-broyage par pulvérisette.

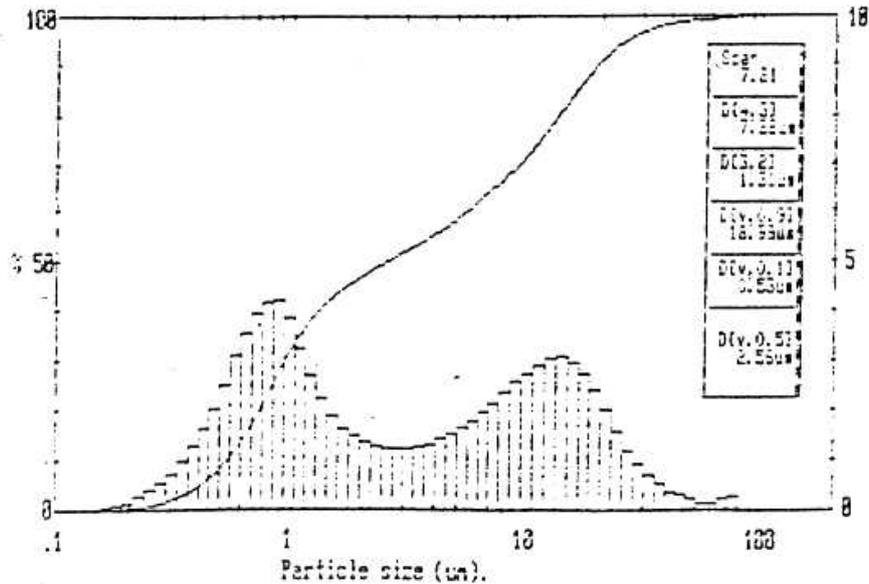


Fig. IV.2 : Effets de l'humidité sur la distribution granulométrique de la poudre préparée par pulvérisette.

IV.1.1. Calcination du mélange des poudres et caractéristiques.

En vue d'obtenir la formation de la phase 2212 par réaction à l'état solide plusieurs essais de calcination ont été réalisés pour différents cycles thermiques : A une température comprise entre 820° et 840° avec une vitesse de montée et de descente égale à 100°C/h et un temps de palier égal en moyenne à 10 h, la phase obtenue majoritairement est 2212 avec deux raies supplémentaires à d= 3.45 Å et

3.02 Å (aux Rayons X sur poudre) attribuées à la phase 2201. La perte de masse due à la décarbonatation (expérimentale / théorique) est au voisinage de 98%.

A une température comprise entre 845° et 850° avec les mêmes cinétiques et avec un temps de palier égal en moyenne à 10 h, la phase 2212 est majoritaire et contient seulement une faible raie à $d = 3.45 \text{ \AA}$ attribuées à la phase 2201. La perte de masse varie cette fois-ci de 100 %.

A haute température ($T \geq 870^\circ\text{C}$) une fusion se manifeste et une légère perte de liquide apparaît conduisant à des agglomérats. C'est donc, le début d'une fusion incongruente.

A la température 850° C, la poudre calcinée est en majorité pure et la décarbonatation est complète (totale). Ainsi, nous avons choisi le cycle suivant pour la calcination des poudres utilisées dans cette étude :

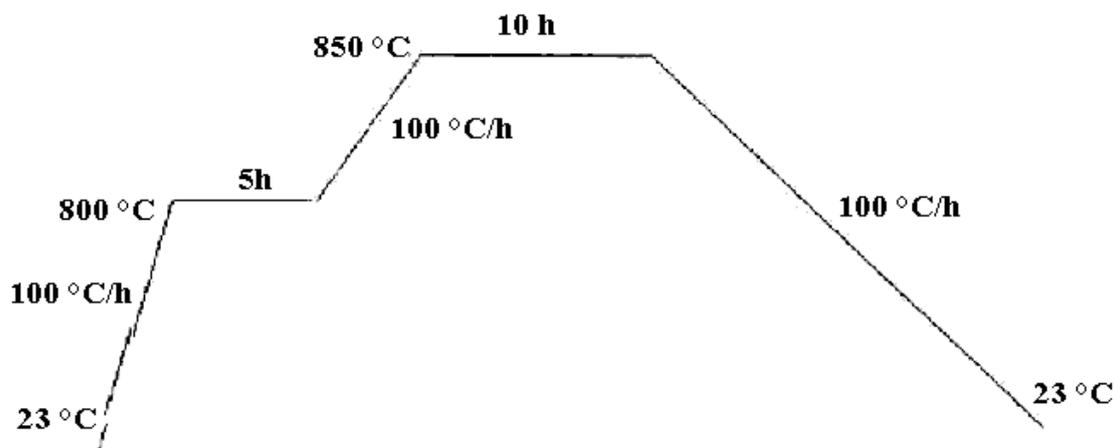


Fig. IV.3 : Cycle thermique de calcination de la poudre $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Le mélange a été porté à 800°C pendant 5h pour éviter la volatilisation rapide du bismuth, puis maintenu à 850°C pendant 10h et enfin ramené à la température ambiante à 100°C/h (Figure.3). Dans ces conditions de synthèse, la phase formée est en majorité 2212 contenant une faible raie supplémentaire à $d = 3,45 \text{ \AA}$ attribuée à la phase secondaire 2201 [33]. L'analyse par EDS montre la présence relative de tous les éléments. La poudre calcinée est ensuite passée à la pulvérisette et après deux heures de broyage une fine poudre est obtenue, la répartition moyenne des grains étant toujours comprise entre 11 et 11,7 μm .

Le spectre de diffraction de rayons X de la poudre Bi-2212 calcinée est reproduit sur la figure 4. La symétrie de la phase 2212 est orthorhombique, a et b sont très proches, l'indexation de ce spectre est alors faite dans une maille de paramètres $a \approx b \approx 5.40 \text{ \AA}$ et $c = 30.76 \text{ \AA}$. Tous les pics sont indexés. Ces valeurs sont en accord avec celles qui sont déterminées par C.Namgung et al. [34] Les pics satellites marqués par un " rond " sont dus à la modulation et les pics indiqués par une croix sont attribués à la phase 2201.

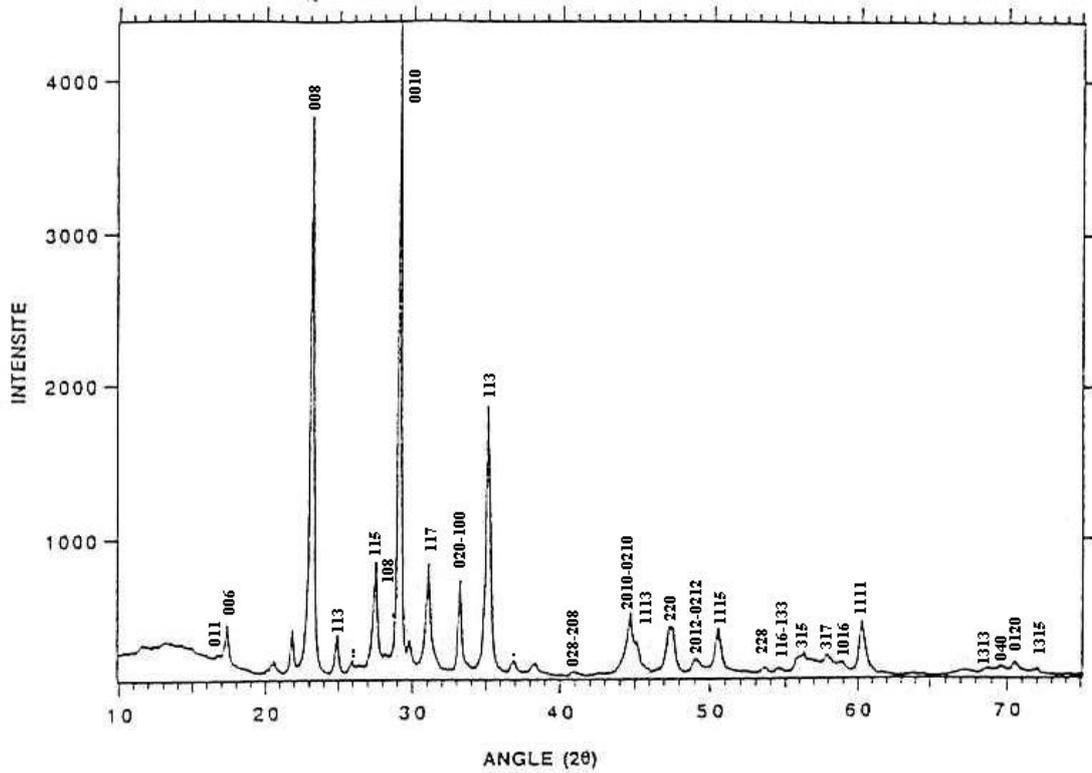


Fig. IV.4 : spectre de diffraction X de la phase 2212.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sous air [7] pour mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps. Plusieurs essais ATG ont été effectués entre 20°C et 850°C avec des vitesses de montée et de descente égales à 100 °C/h.

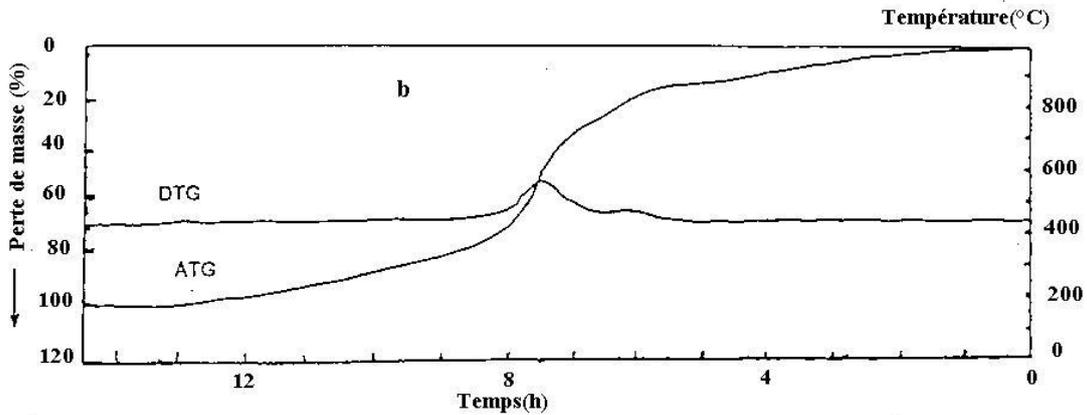


Fig. IV.5 : courbe ATG de la phase Bi-2212 pour une vitesse de montée de 100 °C/h [7].

L'essai effectué à 850°C pendant 5h avec une vitesse de montée égale à 100 °C/h indique (figure IV.5) qu'à partir de 100°C, une très faible perte de masse associée à l'eau débute. La perte de masse continue et devient importante à partir de 650°C environ. La perte de masse est complète, caractérisée par un palier horizontal à 850 °C après une durée de quelques heures. La dernière étape de la courbe correspond à la réaction de la formation de la phase 2212.

Des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées sous air [7] sur la poudre 2212 calcinée, de 20°C à 950°C. Les cinétiques de montée et de descente en température sont fixées à 100°C/h. La courbe correspondante est montrée sur la figure IV. 6 : L'épaule observé vers 800°C est lié au début de la formation des phases 2201 et 2212 et le large pic endothermique autour de 875°C est attribué à la formation de la phase liquide, suite à une décomposition de la phase 2212 (fusion incongruente). Les pics observés à $T = 834^{\circ}\text{C}$ et 692°C sont exothermiques et correspondent à la recristallisation des phases 2212 et 2201.

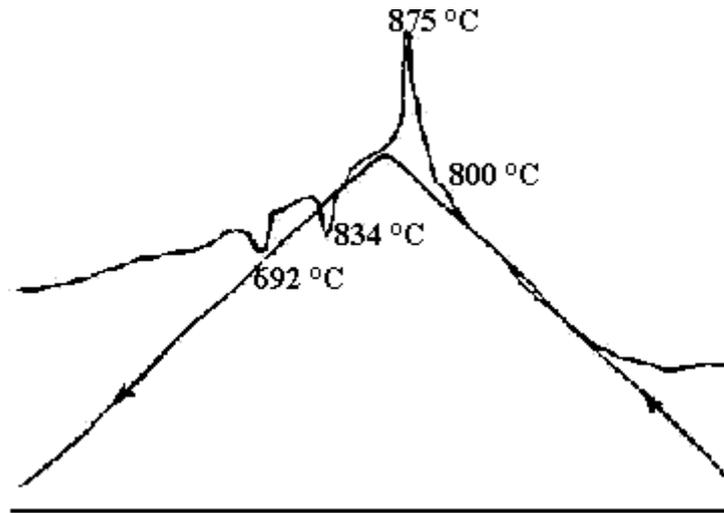


Fig. IV.6: ATD de la poudre de la phase Bi-2212 , calcinée à 850°C [7].

Plusieurs travaux antérieurs [34, 35] confirment que la phase 2212 est partiellement fondue à partir de 875°C sous air et recristallise à partir d'une température inférieure à 860°C dans un mélange de 2212 et 2201 en présence de Ca-Cu-O_x (Ca_2CuO_3 et CaCu_2O_3). M. Yang et al. [34] montrent que les cristaux CaCuO_x peuvent être convertis en 2212 après un recuit de quelques jours à 840°C.

La phase 2212 n'est pas alors stable du point de vue thermodynamique et cause des réactions disproportionnées à partir de $\sim 870^{\circ}\text{C}$.

IV.1.2. propriétés de la poudre calcinée.

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température (ZFC) montrent le comportement supraconducteur avec une température critique T_C (on set) égale à 82K environ (Figure IV.7). On a une transition intra-granulaire peu étroite, et un volume supra conducteur estimé à 60 %. Dans une poudre l'effet inter-granulaire n'a pas eu lieu, seule la transition intra-granulaire est observée.

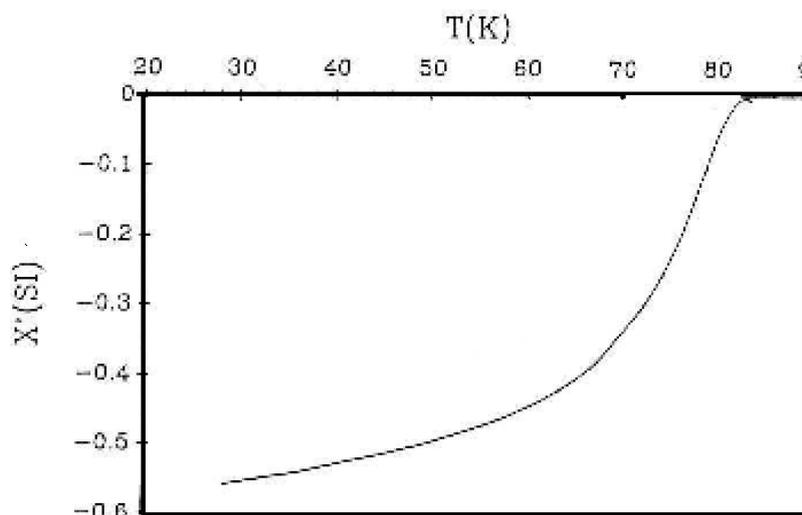


Fig. IV.7 : Susceptibilité en fonction de la température en mode ZFC sous un champ magnétique de 5 Gauss.

Plusieurs travaux [34] ont montré que les systèmes Bi-Sr-Ca-Cu-O et Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ne sont pas stables dans des atmosphères humides et par conséquent se dégradent en présence de vapeur d'eau et dans l'eau liquide. La présence du CO_2 est un facteur important dans ce phénomène de dégradation. L'attaque chimique commence avec l'absorption de l'eau à la surface, l'eau et le CO_2 s'intercalent dans les couches cuprates et l'hydrolyse résulte dans la formation de carbonates sur la surface. Des couches alternées se développent alors et ainsi continue le processus.

IV.2. Synthèse et caractérisation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

La poudre a été ensuite comprimée sans liant sous une pression de 2 tonnes. Cette opération de pressage uniaxial sert à mettre en contact du mieux possible les grains polycristallins. Le rapprochement des atomes facilite la diffusion intergranulaire. Les échantillons ainsi obtenus se présentent sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Les échantillons ont été traités au four classique.

Pour la dilatométrie, les échantillons sont pressés uniaxialement à 1t/cm^2 sous forme de barreau ($\Phi = 6\text{ mm}$). La vitesse de montée et de descente est fixée à 100°C/h , le temps de palier dure 1 heure. Les courbes obtenues par la technique du dilatomètre en fonction des températures sont représentées par la Figure IV.8.

Les résultats obtenus par la technique du dilatomètre et du four classique en fonction des températures et du temps de palier sont représentés dans les tableaux 2. On remarque que le retrait commence à partir de l'échantillon cru jusqu'à la fusion de l'échantillon à l'ordre de la température 860°C . Une augmentation est remarquable au fur et à mesure que la température augmente.

IV.2.1. Effet de la température.

Dans cette partie, le temps de palier étant fixé à 5h et 1h sous une variation de la température. On effectue des essais à $T=850^\circ\text{C}$, 860°C , 870°C et de 650°C à 860°C . les résultats sont dressés dans les tableaux 2.

On note une fusion incongruente des échantillons frittés qui commence à partir de 870°C alors qu’au dilatomètre cette fusion se déclare à partir de 850°C. Cela est dû vraisemblablement aux résultats du dilatomètre qui sont affectés par la pression appliquées durant le frittage, les barreaux sont frittés sous une charge estimée à 10% de la longueur de l’échantillon (10 à 12 g environ sur une surface de 28.3 mm², soit 40g/cm²). Sous l’effet de la contrainte due aux charges, certaines énergies de diffusion seront prédominantes et font évoluer le matériau vers un comportement un peu différent par rapport à celui sans charge. Le taux de densification reste inférieur à 80% malgré la haute température atteinte. L’analyse par EDS montre la décomposition complexe de la phase 2212 en plusieurs phases secondaires riches en Cu et en oxydes non supraconducteurs.

t (h)	T (°C)	$\Delta L/L$ (%)	D (%)
0	Cru	0	62
1	650	2,3	64
1	750	3,9	70
1	780	---	---
1	800	10,5	76
1	810	---	---
1	830	11,5	74
1	840	18,5	77
1	850	21	80
1	860	fondu	---

t (h)	T (°C)	$\Delta L/L$ (%)	D (%)
0	Cru	0	62
1	850	13,6	72
5	850	15,1	73
10	850	16,1	73,2
24	850	15,74	73,5
100	850	17,1	73,7
5	850		80
5	860		84
5	870		---

Tableau. IV.2 : Caractéristiques des céramiques frittées au dilatomètre :Pression 40g/cm², Barreau (L₀ =5-7 mm ϕ = 6 mm)(gauche).Caractéristiques des céramiques frittées au four : Pastilles (L₀=4 mm et ϕ = 13 mm)(droite).

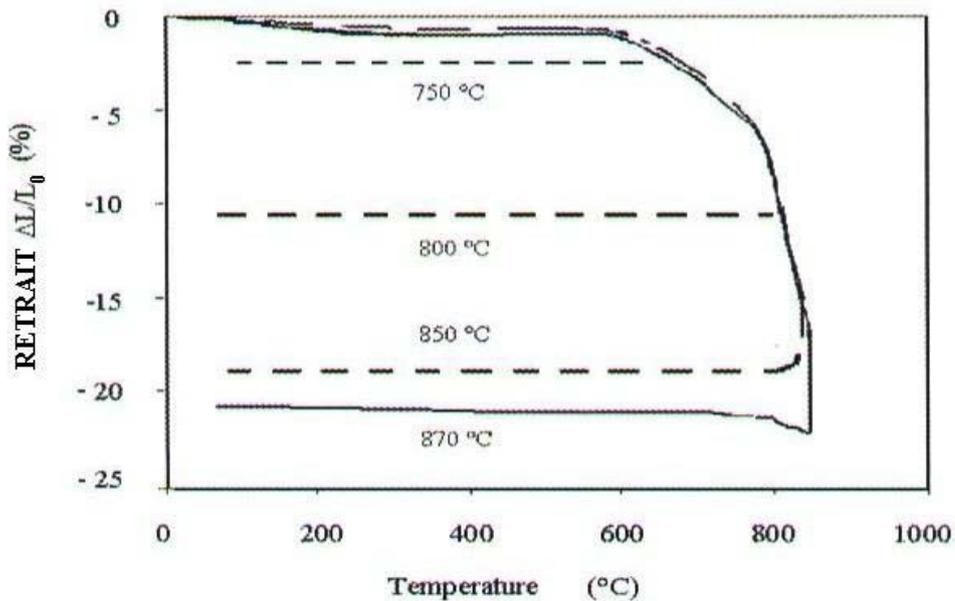


Fig. IV.8 : Courbe dilatométrique de l’échantillon Bi-2212 à différentes Températures (1h, 2t/cm²).

On note que le retrait commence à partir de 600°C avec une faible dilatation. Au delà de cette température, commence un retrait qui s'accroît ensuite à 750 °C et devient de plus en plus rapide. Le retrait augmente au fur et à mesure que la température augmente. A partir de 850°C, une phase liquide apparaît et l'échantillon commence à se fondre. A 870°C, l'échantillon est complètement fondu et déformé. Ce comportement peut correspondre préalablement à un Frittage assisté par la phase liquide.

On a représenté dans la figure IV.9 les évolutions du retrait et de la densité relative en fonction de la température. On remarque, pour le retrait d'un même échantillon mesuré au palmer est identique à celui déduit des courbes. On constate une augmentation de la densité jusqu'à 850°C puis une diminution brusque (fusion des échantillons). Ce phénomène important montre une densification rétrograde à partir d'une certaine température. On constate également que cette chute est spectaculaire et se passe entre 850°C et 860°C, un intervalle de température très étroit. Plusieurs auteurs [39,40] ont observé ce phénomène comme caractéristique importante de la densification du système bismuth. Finalement, l'échantillon se déforme à partir de 850°C alors que le taux de densification ne dépasse pas 80% malgré le retrait atteint (21 %).

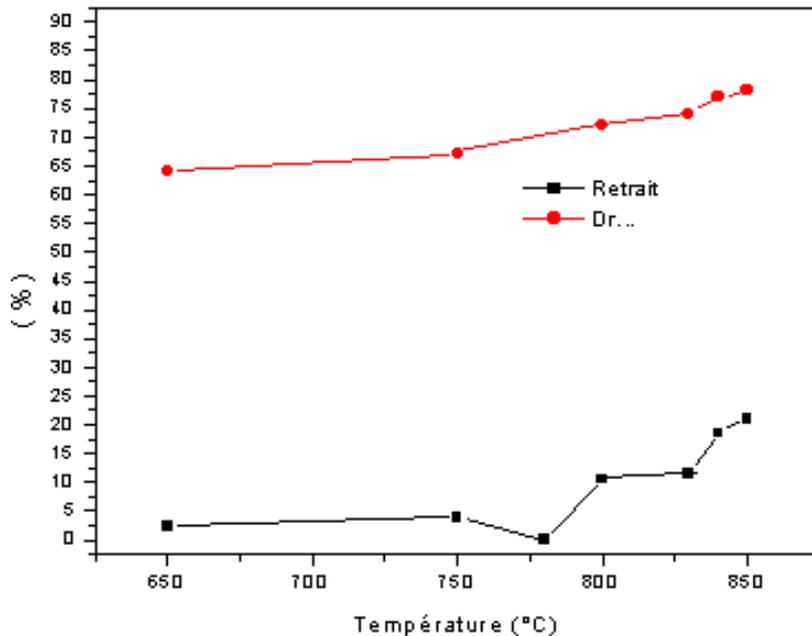


Fig. IV.9 : Evolution des caractéristiques : retrait et densité relative en fonction de la température de frittage de la phase Bi-2212 (temps de palier égal 5h).

IV.2.2. Effet de la durée de palier

Les traitements réalisés au four classique en faisant varier la durée du palier de 1h, 5h, 10h, 24h et 100h avec des vitesses de montée et de descente maintenues identiques à celles utilisées pour les autres échantillons analysés (100°C/h). Cette figure décrit quelques traitement en four (T=850°C) en faisant varier le temps du palier avec des vitesses de montée et de descente identiques à celle utilisée au

dilatomètre. On remarque que le temps du palier à $T=850^{\circ}\text{C}$ n'agit pas sur la densification, de l'ordre de 74%.

Il a été analysé par la technique d'EDS l'apparition des oxydes non supraconducteurs qui rendent la phase inhomogène et par conséquent diminuent le pourcentage de cette phase supraconductrice.

Les résultats montrent que, l'augmentation du temps de palier à 850°C agit légèrement sur la densification. La variation de la densité relative en fonction du temps de palier, d'où l'on observe une densité relative constante à 850°C est égale à 73 % environ.

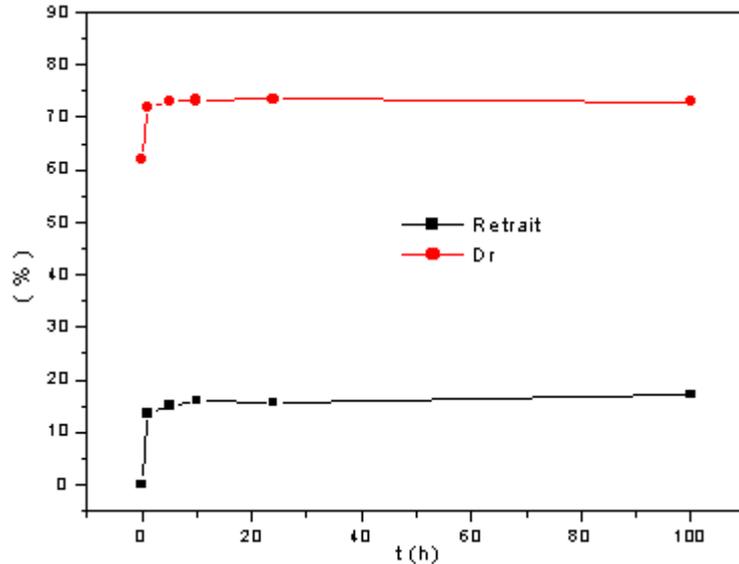


Fig. IV.10 : Evolution en fonction du temps de palier (à 850°C) des caractéristiques supraconductrices de la phase Bi-2212 : densité relative (D_r) et retrait.

IV.2.3. Résistivités et Susceptibilités des échantillons frittés.

La courbe $\rho(T)$ comporte 4 parties repérables (figure IV.11) :

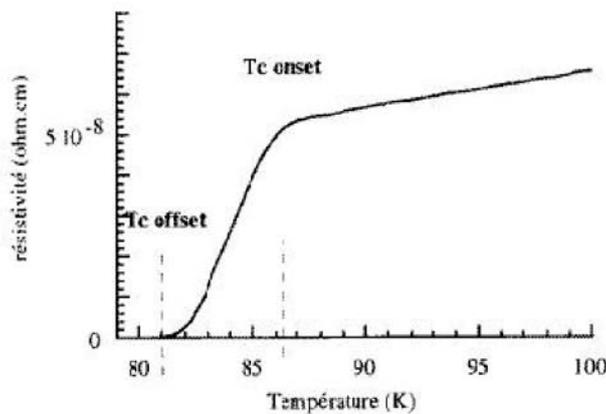


Fig. IV.11 : Evolution de la résistivité en fonction de la température

- $T < T_C$ offset : l'échantillon est entièrement dans l'état supraconducteur et Donc $\rho(T)=0$.
- $T = T_C$ offset : début de la transition résistive et donc $\rho(T) \neq 0$.
- T_C offset $< T < T_C$ onset : l'échantillon est dans un état intermédiaire entre l'état Supraconducteur et l'état normal. On observe donc une largeur de transition à $\Delta T = T_C$ onset - T_C offset qui peut caractériser la qualité de la liaison entre les grains.
- $T = T_C$ onset : disparition de la supraconductivité.
- $T > T_C$ onset : comportement normal (métallique, semi-métal, semi-conducteur,...).

Des échantillons frittés au dilatomètre et au four sont caractérisés par les techniques de résistivité et inductive. Les mesures de la résistance en fonction de la température sont effectuées entre 300K– 4.5 K sous une intensité de courant constant de quelques milliampères (mA).

Les mesures $R(T)$ décrites par la figure IV.12 montrent que la majorité des échantillons sont des supraconducteurs avec les caractéristiques T_C (onset) et T_C (offset) qui augmentent de la valeur d'ordre 80K à 90K et de la valeur d'ordre 50K à 77K respectivement, dans le sens croissant des températures de frittage (figure. IV.14). A l'état normal les échantillons allouent un comportement semi métallique. Une large transition avec une traînée au pied qui décroît considérablement est tout à fait cohérente avec l'évolution et la qualité de microstructure. Les faibles valeurs de T_C (offset) et la large transition aux basses températures sont éventuellement, dues à la mauvaise liaison entre les grains et aussi à la qualité des joints de grains.

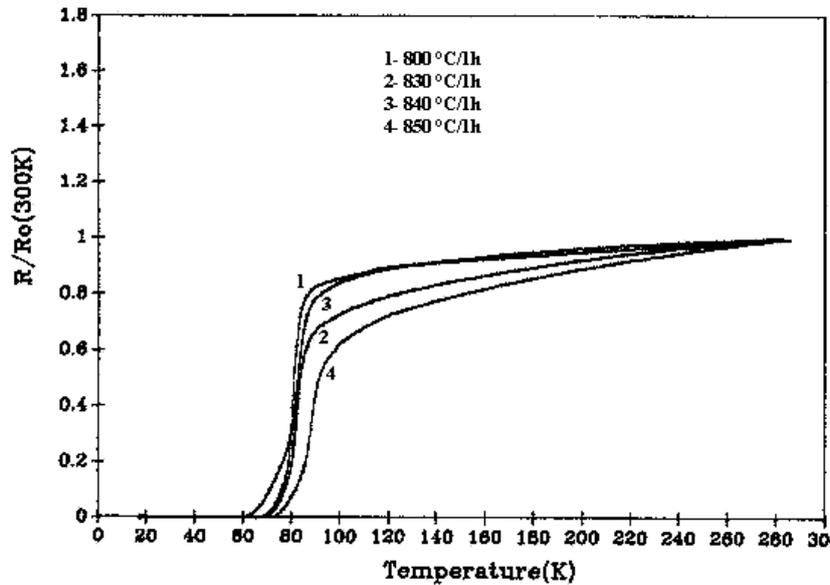


Fig. IV.12: Evolution de la résistance en fonction de la température des échantillons issus de la technique du dilatomètre (sous air).

Les mesures $R(T)$ décrites par la figure IV.13 présentent des transitions très étroites concernant les échantillons frittés à 850°C et 860°C avec T_C (onset) = 86K (figure IV.13). L'échantillon fritté à 870°C (partiellement fondu) présente une courbe $R(T)$ avec une double transition aux environs de 110 K et une traînée au pied de la transition. Cela est, en effet, du à la décomposition de la phase 2212 en d'autres phases 2223 ($T_C = 110K$) et à la présence des phases impuretés aux joints de grains.

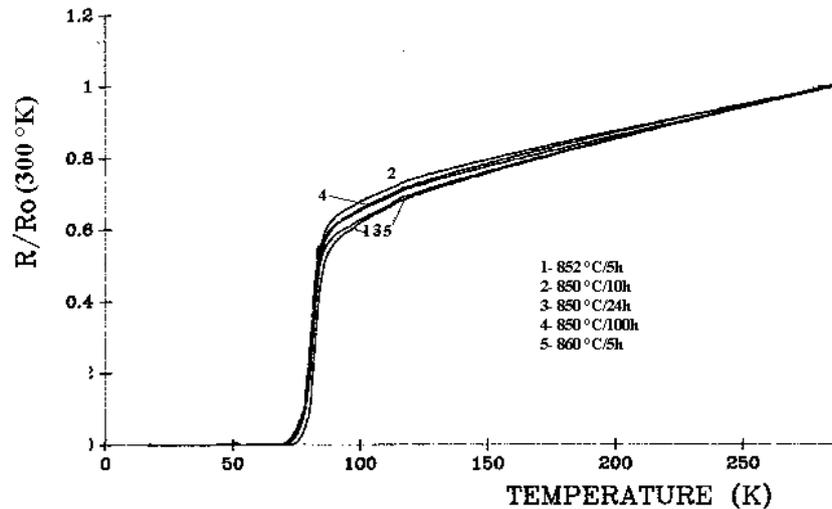


Fig. IV.13 : Evolution de la résistance en fonction de la température des échantillons issus du four (sous air).

Les mesures de $\chi(T)$ indiquées dans la figure IV.14 confirment les mesures de $R(T)$ et montrent également que tous les échantillons ont un comportement supraconducteur en volume avec T_C (onset) variant de 82K à 90K. Ces mesures ont permis de nous montrer une transition intra granulaire à haute température et une transition inter granulaire à plus basse température qui est liée au couplage inter granulaire (effet des joints de grains). L'élargissement de la transition intragranulaire est, en fait, attribué à la variation de la taille des grains et peut s'interpréter alors par la valeur de la profondeur de pénétration.

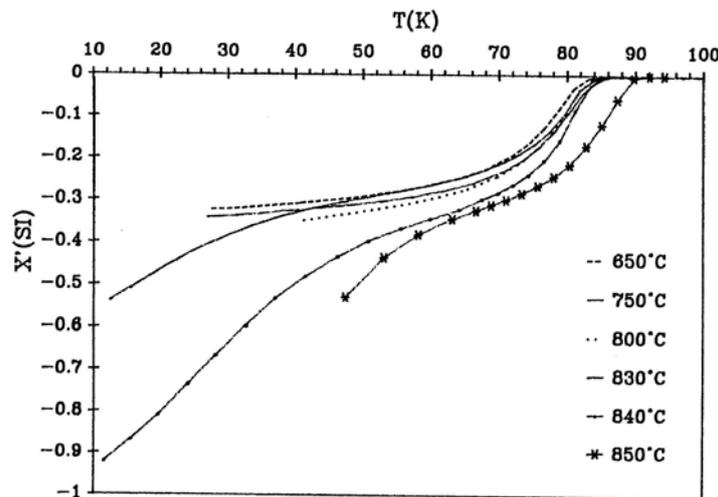


Fig. IV.14: Susceptibilité magnétique en fonction de la température des échantillons élaborés par dilatomètre (sous air)

Au voisinage de T_C , $\lambda(T)$ est très grande et la pénétration du flux magnétique est alors facilitée par la présence de grains de taille inférieure à la longueur de pénétration $\lambda(T)$. Dans le cas des cuprates au Bismuth, la valeur de la profondeur de pénétration est de l'ordre de 1400 Å. La taille moyenne des grains des échantillons frittés à 650°C, 750°C et 800°C est inférieure à 3 μm, soit du même ordre de grandeur que $\lambda(T)$.

Dans le cas des échantillons frittés à 840°C et 850°C, la taille moyenne des grains est égale 10 µm, supérieur à λ(T).

Le volume supraconducteur est déterminé à partir de la courbe χ' (T) en considérant seulement la hauteur de la transition intragranulaire c'est à dire à l'intersection de cette transition avec l'axe des ordonnées. On remarque que le volume supraconducteur augmente avec l'augmentation de la température et varie respectivement pour une température de 650°C et 850°C de 33% à 42%. Ces valeurs relativement faibles sont affectées par la taille des grains des échantillons et varient selon le rapport (taille des grains /profondeur de pénétration).

Pour l'étude comparative, les mesures de χ (T) décrites par la figure IV.15 montrent également que les échantillons ont un comportement supraconducteur en volume avec T_C (onset) comprise entre 83K à 86K. Le volume supraconducteur est estimé de la même manière que les échantillons précédents, ils varient de 40% à 60% pour les échantillons fritté à 850°C /1h, 850°C /24h, respectivement.

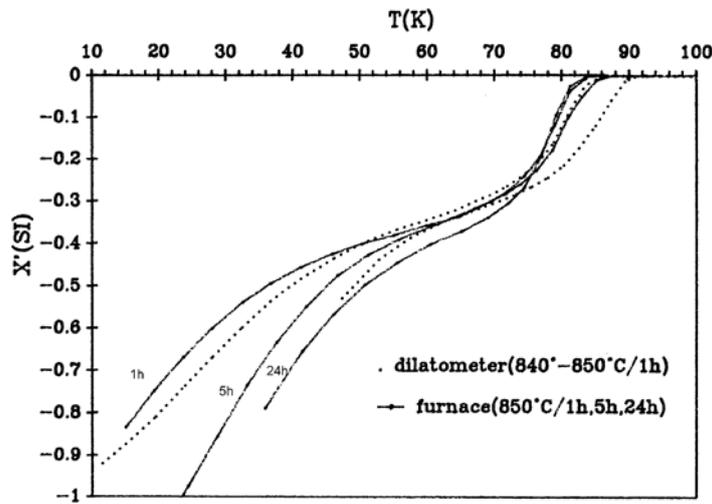


Fig. IV.15: Courbes de susceptibilité magnétique des échantillons frittés au four à 850°C pendant (1h, 5h, 54h) et ceux provenant de la technique du dilatomètre (840-850°C). (sous air).

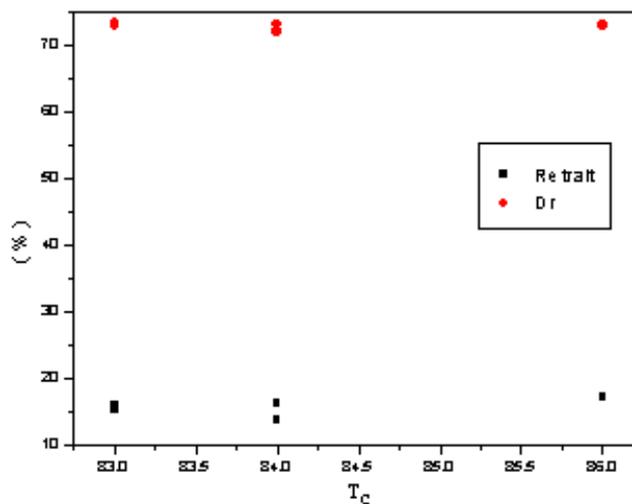


Fig. IV.16: Evolution de la densité relative et du retrait des échantillons obtenus au moyen du four (sous air) en fonction de la $T_{C \text{ Onset}}$.

En somme, le volume supraconducteur a diminué par rapport à celui de la poudre calcinée de départ, ce qui suggère la formation de phases non supraconductrices.

On note une difficulté de frittage à l'état solide du composé de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. On constate une densité relative (d_v / d_{th}) qui ne dépasse pas 80% (figure IV.16). La densité rétrograde se manifeste dans un intervalle de température étroit qui constitue un obstacle au frittage à l'état solide.

IV.2.4. Composition chimique des frittés.

Les analyses par la technique EDS révèle la présence d'oxydes non supraconducteurs (SrCa) CuOx appartenant au diagramme ternaire SrO-CaO-CuO et (CaCu) Ox appartenant au diagramme binaire CaCuO ainsi que CuO.

Composition chimique des frittés
$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.96}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_X$
$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.65}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_X$
$\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_X$
$\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.74}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_X$
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{0.65}\text{Cu}_{1.2}\text{O}_X$
$\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.55}\text{Cu}_{1.5}\text{O}_X$

Tableau. IV.3 : Compositions chimiques des frittés (Température de frittage 850°C).

La présence de ces phases secondaires est confirmée par la diminution à haute température du volume supraconducteur par rapport à celui de la poudre calcinée. La présence de ces phases impuretés sont des effets d'inhomogénéités et peuvent provoquer l'accumulation de tensions et ainsi résulte éventuellement la présence de porosité. Il a été constaté que la diffusion préférentielle d'un des 4 éléments dans l'autre pendant le frittage agit sur la variation du rapport en faveur de la formation des phases impuretés.

IV.3. Evolution des microstructures.

Les supraconducteurs à haute température critique sont des oxydes intermétalliques. Leur anisotropie de structure est fortement remarquable ; leurs propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes les orientations. Ils possèdent deux directions principales. La plupart des supraconducteurs à haute température critique sont constitués en partie d'un empilement de plans CuO_2 appelés plans ab. La direction perpendiculaire est l'axe c. La densité de courant critique est beaucoup plus grande dans les plans ab que suivant l'axe c. De même l'orientation du champ magnétique est fondamentale. Un champ parallèle aux plans ab est toujours nettement plus favorable (en terme de densité de courant critique) que s'il est perpendiculaire.

Les ruptures dans la surface des échantillons frittés, observée dans le MEB (figure. IV.17a), montrent que la formation des porosités est importante dans la gamme de température 750°C –800°C et les grains commencent à se développer dans la gamme 800°C –850°C, tandis que, la porosité n'est pas réduite (figure. IV.17b). On a vu que les supraconducteurs à base de Bi montrent une densification rétrograde

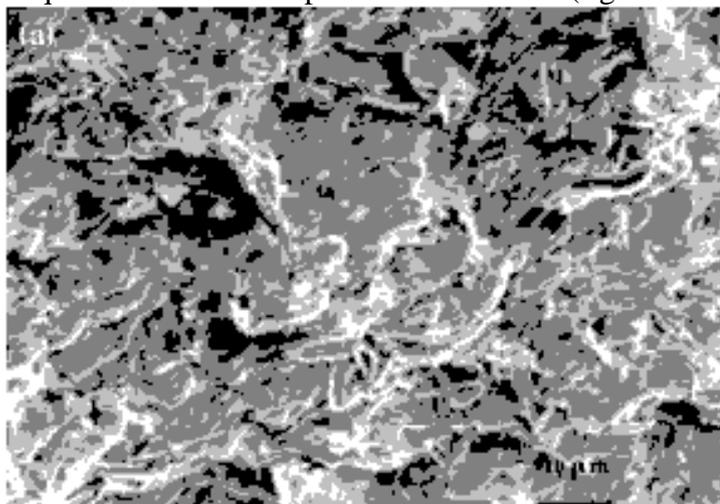
même près de la température de frittage. Ce n'est pas le cas pour d'autres composés de supraconducteurs (YBaCuO,...).

Dans la gamme de la température 850°C –870°C des grains de fortes tailles sont formés et deviennent en se regroupant de plus en plus facettés (figure. IV.17c).

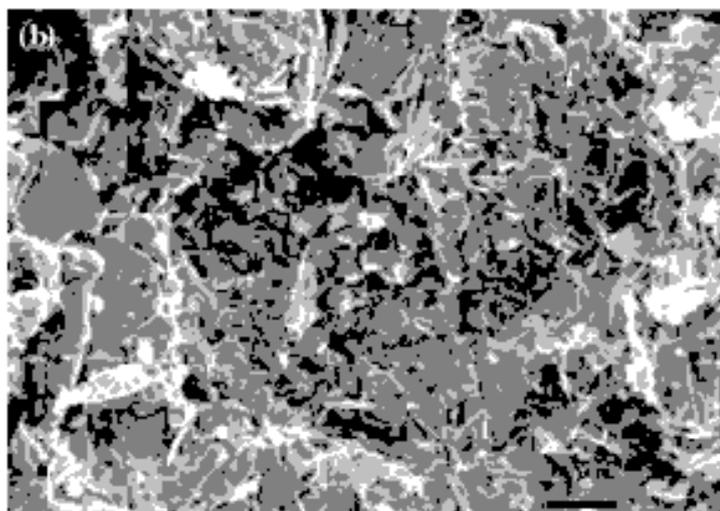
L'anisotropie due à la forme des grains aplatis sous forme de plans commence à se développer. Du point de vue microstructural, la taille des particules augmente au fur et à mesure que la température de frittage augmente et reste constante à 870°C. Il existe une évidence structurale indiquant que la phase Bi-2212 est formée de grains sous forme de plans ou feuillets (plates –like grains) distribués en surface. Les observations faites et les mesures de la densité (tableau IV. 2) confirment l'évolution de la microstructure à 750°C, 800°C, 850°C et à 870°C.

On constate que les facettes des grains se forment au fur et à mesure que la température augmente et que la taille des feuillets augmente avec la température de frittage pour le même temps de maintien. A T= 850 °C, les grains sont allongés à cause de la formation de la phase liquide.

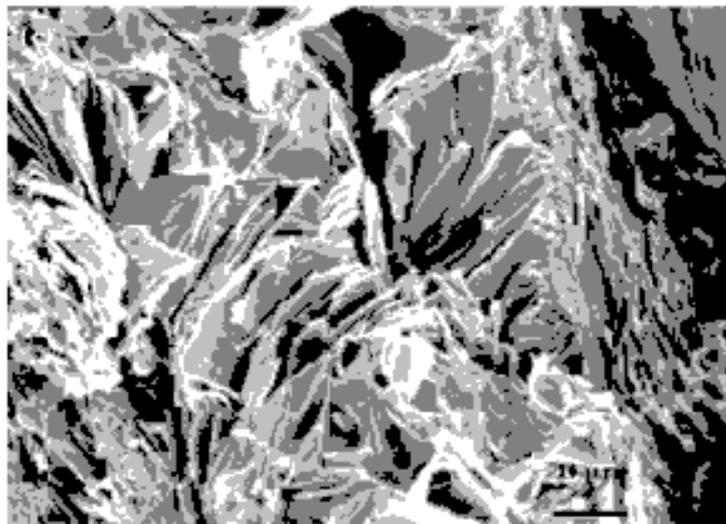
En raison de l'anisotropie de croissance des grains (développement des feuillets), une porosité intergranulaire importante se forme et se produit sous diverses formes. La porosité intragranulaire (à l'intérieur des grains), de petite taille et de forme presque sphérique est faiblement répartie sur la matrice (figure. IV.17a et b).



a



b



c

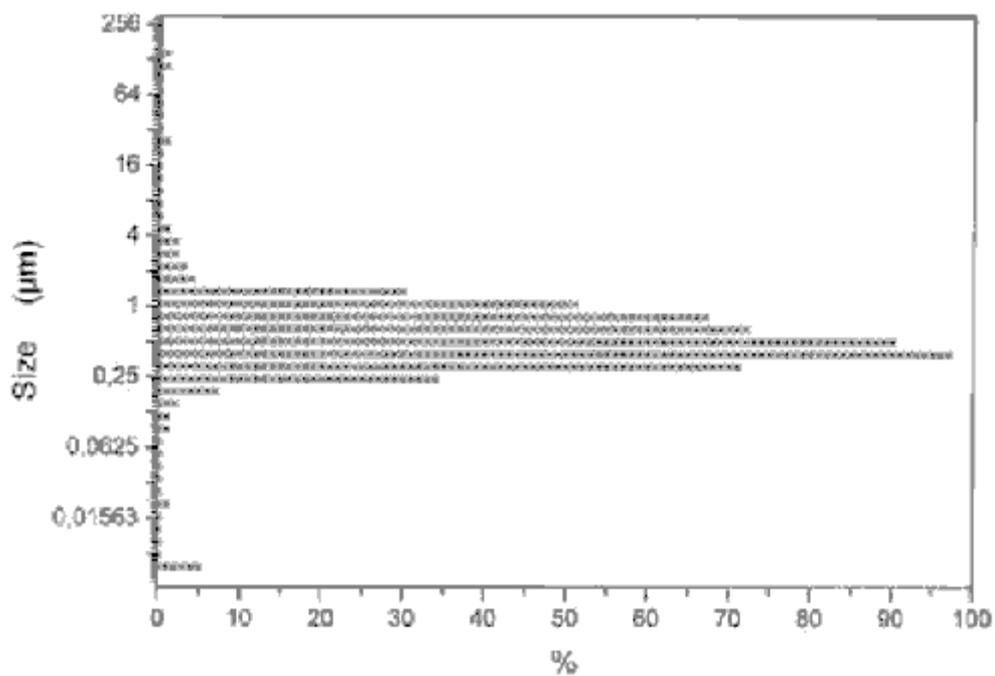
Fig. IV.17 : Micrographie typique de MEB des échantillons synthétisés à : a) 750°C- 800°C ; b) : 800°C- 850°C ; c) 870°C

Les courbes de densification Figures IV.9, IV.10, IV.16 montrent que l'étape de l'évolution de la taille des pores s'effectue avec faible réduction du volume poreux[41]. Les faibles densités obtenues sont dues, en fait, à la croissance anisotrope des grains de la phase 2212. Pendant que chaque grains croît dans différentes et aléatoires directions, des vides tendent à se reproduire suivant les lamelles de grains et forment ainsi une porosité intergranulaire (Figure. IV.17). Les pores intergranulaires sont créés soit par transfert à l'interface avec le mouvement des joints de grains, soit par diffusion en phase liquide avec mouvement des joints de grains [37].

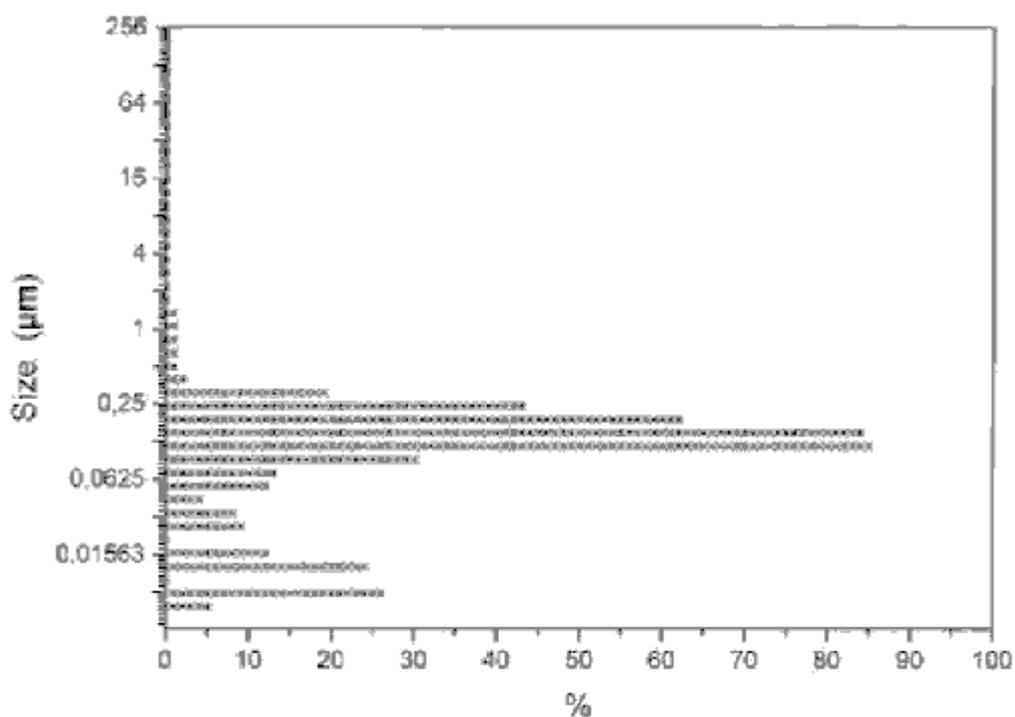
Les frittées présentent généralement des zones différentes de cristallisation. Des grains orientés formant une micro-zone « texturée » (paquet de lamelles) et délimitent des zones avec des grains de diverses tailles et orientés aléatoirement.

IV.4. Evolution de l'accroissement volumique des pores en fonction de la température.

Les microstructures des échantillons frittés ont été caractérisées en termes de distribution de pores (figure.18 a, b, c). Dans la gamme de température 750°C- 800°C et 800°C- 850°C, la distribution de pores est centrée à 0.4 µm et à 0.2 µm, respectivement. A 870°C, les échantillons montrent deux populations des pores dans la distribution : l'une est centré à 1.78 µm et l'autre à 32 µm. La grande distribution de pores est attribuée aux micro fissures et à la création de porosités ouverte et fermée (figure. IV.18 a, b, c).



a



b

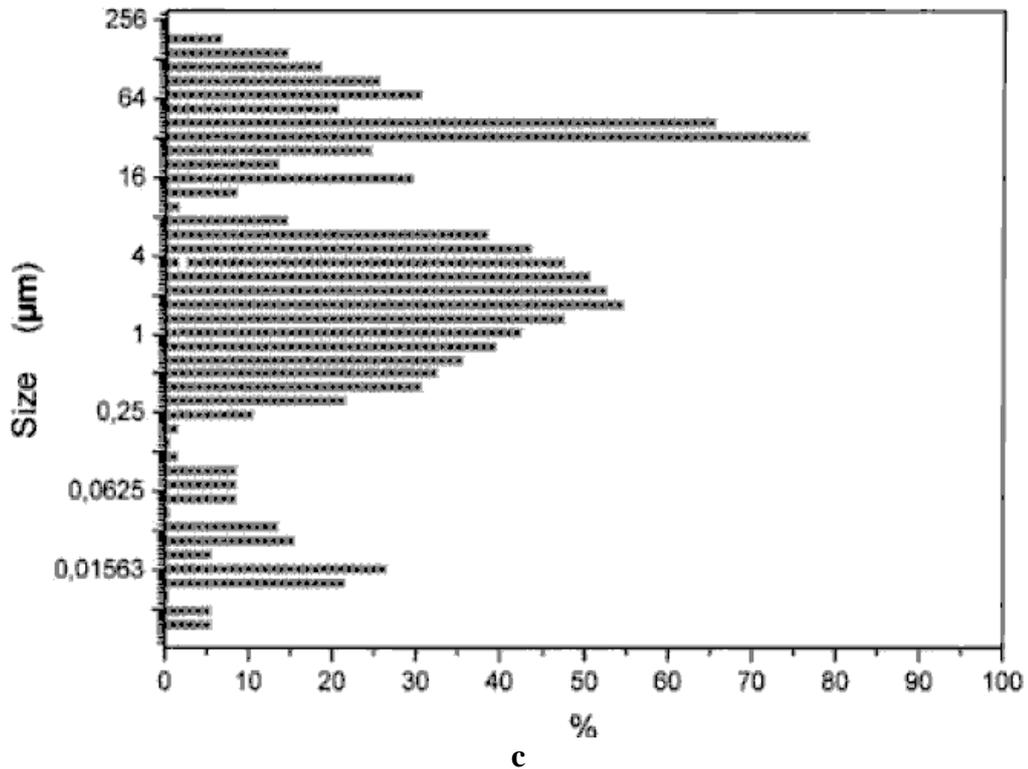


Fig. IV. 18 : Accroissement volumique des pores en fonction du diamètre des pores : a: (à 750°C- 800°C) ;b: (à 800°C- 850°C) ; c: (à 870°C).

En conclusion, les résultats obtenus nous permettent de résumer l'influence de la température de frittage sur l'évolution microstructurale :

- 1) Entre 650°C et 750°C le retrait est faible, la porosité est importante et il n'y a presque pas de croissance cristalline.
- 2) La densification commence à 800°C et se poursuit jusqu'à 870°C (au four) et 850°C (au dilatomètre) avec une croissance anisotropique des grains considérable.
- 3) Le maximum de densification est atteint entre 860°C -870°C (au four) et entre 840°C-850°C (au dilatomètre), l'intervalle de température de frittage est étroit (inférieur à 10°C). A 870°C, les échantillons commencent à se fondre et les grains deviennent de plus en plus très prononcés avec une grande porosité inter granulaire.
- 4) Dans notre cas, les échantillons frittés atteignent un maximum de densité relative de 80 % de la densité théorique, correspondant à un retrait maximum obtenu ici de 21 %. Pour un fort retrait la densité relative est encore faible; ceci est peu commode, il implique que le retrait est probablement dû aux effets thermomécaniques résultant de la charge constante appliquée durant la mesure. Il a été remarqué un abaissement de 20°C de la température de fusion quand l'échantillon est sous charge. De ces résultats expérimentaux obtenus par dilatométrie nous avons constaté qu'une densification complète est loin d'être réalisé même avec une température de frittage proche du point de fusion.

5) Juste avant la fusion, nous obtenons une faible phase liquide qui n'est pas suffisante pour fritter (aucune densification). A la fusion, nous avons une énorme quantité de phase liquide qui déforme complètement l'échantillon (débordement du liquide de l'échantillon). L'intervalle de température 860°C –870°C semble être la gamme de température de frittage le plus approprié, au delà de cette température 870°C on a une fusion incongruente.

6) L'étude de microstructure montre des grains sous forme (plates-like grains) orientés aléatoirement en laissant un vide intergranulaire. Ce qui signifie qu'on a une croissance anisotropique des grains (grande porosité).

7) Les mesures physiques $R(T)$ et $\chi'(T)$ confirment par leurs transitions supraconductrices cette évolution de microstructure. Les températures critiques T_C (onset) et T_C (offset) augmentent avec l'augmentation de la température.

IV.5. Propriétés acoustiques du matériau.

Jusqu'à présent le liquide de couplage possède un rôle capital, de lui dépendent la transmission de l'énergie, la résolution (pour l'imagerie de surface) et la nature des objets qui peuvent être observés, les ondes ultrasonores sont rapidement amorties par l'air.

Comme les caractéristiques élastiques qui sont étroitement liées aux vitesses des ondes longitudinales et transversales sont équivalentes aux propriétés mécaniques du matériau, la technique des ultrasons est exploitée pour évaluer l'état microstructural de la céramique supraconductrice Bi-2212. Il est également intéressant d'étudier l'influence des liquides de couplage (l'eau, méthanol et mercure) sur l'évolution de $V(Z)$ et de la réflectance $R(\theta)$ dans l'ordre de fréquence 30 mégahertz [26, 42, 43]. De certaines données classiques de l'acoustique, on peut facilement déterminer le module de Young (E), le module de cisaillement (G) qui sont fonctions des vitesses longitudinales et transversales. D'ailleurs, il convient de noter que les signatures acoustiques $V(Z)$ sont très sensibles aux propriétés du matériau (structure, anisotropie, porosité,...). Se basant sur les valeurs théoriques de V_L et V_T [12, 16, 41], des programmes ont été exploités pour simuler des courbes de $V(Z)$ et de $R(\theta)$. Le traitement de $V(Z)$ par FFT (Fast Fourier Transform) [38] nous a permis la détermination de V_R , E et G . De ces courbes nous déduisons ces différents paramètres qui sont représentés dans le Tableau. IV. 4.

Liquide de Couplage	V_R (m/s)		E (GPa)		G (Gpa)	
	Dense	Poreux	Dense	Poreux	Dense	Poreux
Eau ($V_L = 1497$ m/s)	2620.12	2312.49	119.18	77.42	58.73	37.43
Méthanol ($V_L = 1103$ m/s)	2664.82	2306.05	118.32	73.69	54.80	35.94
Mercure ($V_L = 1450$ m/s)	2666.62	2309.05	124.65	80.18	60.09	38.84

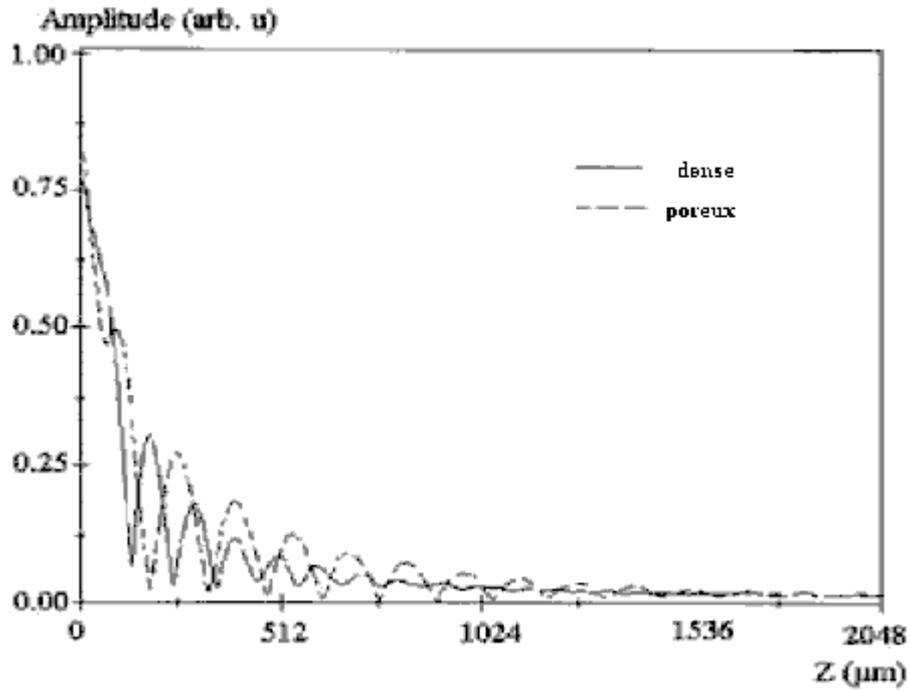
Tableau. IV.4: Valeurs des paramètres élastiques V_R , E et G correspondant à différents liquides de couplage.

On remarque, clairement les effets de la porosité sur les paramètres acoustiques mentionnés dans le tableau ci-dessus. On note que la diminution de ces

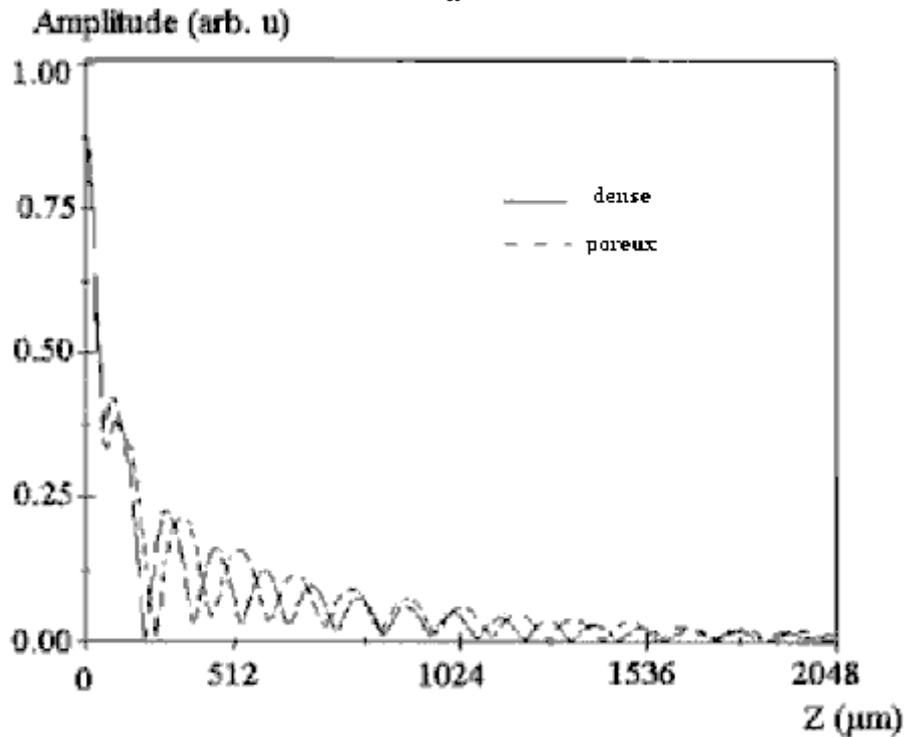
paramètres acoustiques est liée à une augmentation des porosités dans le matériau. Ce comportement est tout à fait en bon accord avec les densités obtenues de cette céramique synthétisée.

Les corrélations entre paramètres ultrasoniques et porosité sont également prévues par de précédentes recherches [11, 12].

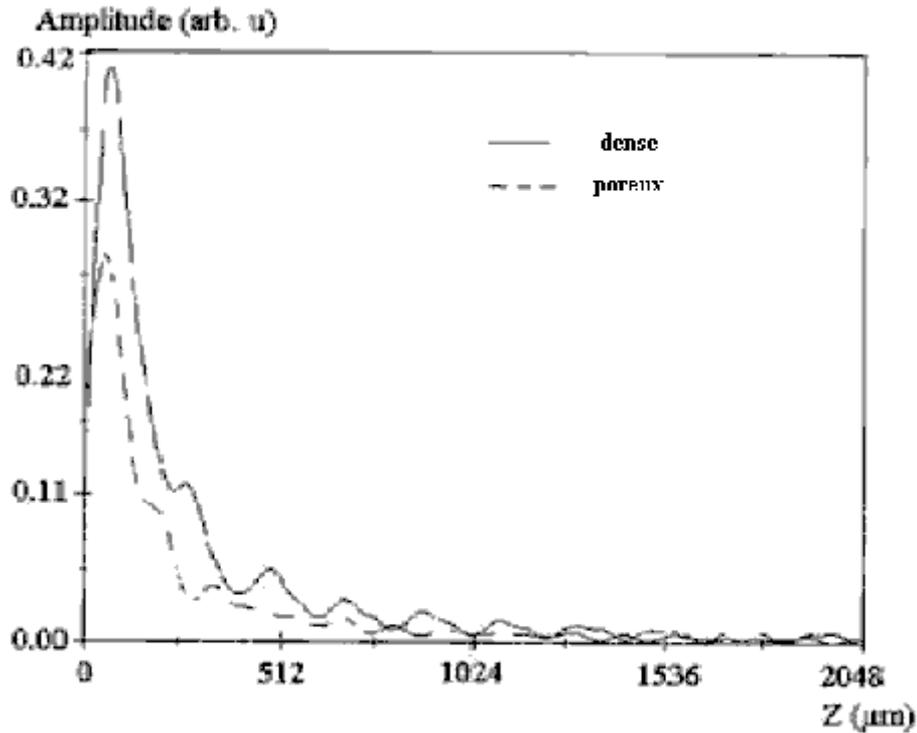
Les signatures acoustiques du matériau V (Z) représentées par les courbes figure IV.19 a, b, c montrent leurs évolutions avec différents liquides de couplage pour les différents matériaux dense et poreux (20% de porosité).



a



b



c

Fig. IV. 19: Signature acoustique de $V(z)$ du système ; a): Eau/Bi-2212 à 30 mégahertz ; b): méthanol/Bi-2212 à 30 mégahertz ; c): mercure/Bi-2212 à 30 mégahertz [41]

Avec l'eau comme liquide de couplage, l'atténuation de la courbe $V(Z)$ montre un aspect périodique dans le cas dense et très rapide (au-dessus de 512 μm) pour le matériau poreux (figure IV.19a). Dans le cas du méthanol, les deux courbes restent périodiques dans le cas dense et poreux (figure IV.19b). Cependant, quand on utilise le mercure comme couplant, les courbes montrent une perturbation sous forme de 'flat pseudo-oscillations' et l'atténuation est prononcée pour le matériau poreux (figure IV.19c). Il y a une forte dépendance d'atténuation avec le mercure comme liquide de couplage dû probablement à l'insuffisance de pression de pénétration du mercure dans les pores attribuée à ses contraintes de surface.

Le comportement des courbes simulées de $V(Z)$ laisse prévoir si les liquides de couplage sont absorbés par les pores pendant le balayage des échantillons puisqu'ils n'influent pas sur les vitesses. L'atténuation de l'amplitude de la signature $V(Z)$ est une conséquence de l'état de surface de la microstructure du matériau (des pores et des frontières entre grains) et de l'absorption du liquide de couplage qui induit, généralement, une différence entre les valeurs calculées et mesurées.

En conclusion, la signature acoustique $V(Z)$ déterminée pour notre matériau supraconducteur Bi-2212 confirme son état microstructural par les valeurs de la vitesse de Rayleigh V_R , du module de Young E et du module de cisaillement G . On remarque un bon accord entre les résultats des expériences de dilatomètre et le porosimètre. L'influence de la porosité est importante sur les paramètres de V_R , E et G du matériau supraconducteur de la phase Bi-2212. Dans le méthanol et l'eau, les courbes de $V(Z)$ sont périodiques et sont très appropriées à la méthode d'analyse.

L'analyse de $V(Z)$ pour les matériaux Bi-2212 denses ou poreux sont en bon accord avec ceux déterminés à partir des expressions théoriques.

Nous souhaitons établir une cartographie de l'évolution de fraction de porosité (sans endommager les échantillons supraconducteurs par le milieu d'immersion). Cette cartographie peut être élargie à d'autres paramètres acoustiques et donnera, par conséquent, n'importe quelle porosité pour n'importe quels paramètres mesurés.

Références :

- [1] J.G. Bernodz et K.A. Muller, Z. Phys. B. 64, 189-193, (1986).
- [2] P.H.Chu, P.H. Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J. Huang, Y.Q.Wang, et C.J.Huang, Phys. Tour. Lettre 58, 911-912, (1987).
- [3] M. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukukum et T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L 209, (1988).
- [4] O.M. Nes, K. Fossheim, N. Motolura, K. Kitazawa, Physica C 185-189, 1391-1392, (1991).
- [5] C.-t. Wu, K. c Goretta et R. B. Poeppel. Superconductivité appliquée vol. 1, No.1/2, pp. 33-42, (1993).
- [6] Yasuko Torii, Hirokazu, Hiromi Takei et Kouji Tada. Journal japonais d'appliqué Physique, vol. 29, non 6, pp. L 952- L 954, (1990).
- [7] M. Guerioune, Thèse d'Etat, Université d'Annaba. (1994).
- [8] Eva Dresder-Krasicka, examen du progrès dans N.D.E. qualitatif, vol. 9, (1990).
- [9] R.G. Munro, manuel de superconductivité, édité par C.P. Poole, universitaire Press, New York, pp 570-625 (1999).
- [10] N.McN. Alford, J. D. Birchall, W. J. Clegg, M. A. Harmer, K. Kendall, J. Mater. Sci., 23. 761-768, (1988).
- [11] K.K. Phani et S.K. Niyogi, J. Mater. Sci. Lett. 5 : 427- 430 (1986).
- [12] J.E. Blendel, C. K. Chiang, D.C. répétiteur, S. W. Freiman, Jr. De E. R. Plus plein, E. Drescher-Krasicka, W. L. Johnson, H. M. Ledbetter, L. H. Bennet, L.J Swartzendriber, R.B Marinenko, R.L. Mykebust, D. S. Bright, Et D.E. Newbery, Adv. Ceram. Mater., 2, 512- 529. (1987).
- [13] D.J. Roth et L.E. Dolhert, Mater. Eval., 45, 958-966, (1990).
- [14] A. K. Mukhopadhyay et K. K. Phani, journal de la société en céramique européenne, vol.. 20. pp 29-38 (2000).
- [15] R.Round et B.Bridge, J. Mater. Sci. Lett, 6, 1471-1472, (1987).
- [16] J.Dong, T. Deng, F. Li et Y. Yao, Phys. Rev. B 42, 301, (1990).
- [17] F.Chang, P. J. Ford, G. A. Saunders, Li Jiaqiang, D. P. Almond, B. Chapman, M. Cankurtaran, R. B. Poeppel et K. C. Goretta, Supercond. Sci. Technol. 6. 484-489, (1993).
- [18] R.Ravinder Reddy, M. Muralidhar, V. Hari Babu, et P. Venugopal Reddy, Supercond. Sci. Technol. 8. 101-107, (1995).
- [19] P.V. Reddy et M. Murakami, lettres modernes B, vol. 13, non 8, pp de physique 261-270 (1999).
- [20] M.Chandra Sekhar, B. Gopala Krishna, R. Ravinder Reddy, P. Venugopal Reddy, S. V. Suryanarayana, Supercond. Sci. Technol. 9, 29-33, (1995).
- [21] Faisceau-Shu Ahn, Taureau. Chem Coréen. Soc., 23, 1304, (2002).
- [22] A. Briggs, microscopie acoustique, pression de Clarendon, Oxford (1992).

- [23] H. Ledbetter, T. Minglei, N. Sudoekim, *Transitions De Phase*, Vol.23, pp.61-70, (1990).
- [24] A. Anderson, G. J. Russel, *Physica C* 185-189, 1389-1390, (1991).
- [25] V. Gigot, B. Cros, J.M. Saurel, *Acta Acoustica*, 85, 346-354(1999).
- [26] B. Cros, V. Gigot, G. Despau, *APPL. Vague déferlante. Sci.*, 119, 242-252 (1997).
- [27] *Hand book Chemistry* (1992).
- [28] S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umizono, K. Kosuda and M. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* (1989).
- [29] M. R. Presland, J.L.Tallon, R. Buckley, R. S. Lin and N. E. Flower *Physica C* 176, 95 (1991).
- [30] M. Nagano, R. Liang, Y. Matsunaga, M. Sugiyama, M. Itoh and T. Nakumara, *Jpn. J. Appl. Phys* 28 L, 364, (1988).
- [31] M. Guerioune, Y. Boumaïza, A. Boudour, **N. E. Chakri**, B. Bendjemil; 5th International Symposium on the characterisation of porous solids Heidelberg, Germany, May 30- June 2, 1999.
- [32] M. Guerioune, **N. E. Chakri**, B. Bensaker and M. Slimani; Fourth International Symposium on Advanced Materials, Islamabad Pakistan, 17-21 septembre, 1995.
- [33] Aaron Barkatt, Hamid Hojaji, Vsantha R. W. Amarakoon and Janes G. Fagon *MRS Bulletin*, September 1993.
- [34] C. Namgung, JTS. Irvine, E. E. Lachowski and A. R. West, *Supercond. Sc. technol.* 2 140 – 144 (1989).
- [35] S-G. Jin, Z-Z. Zhu, L-M. Liu and Y-L. Huang *solid. state commun.* 74(1990) p. 1087.
- [36] J. Kushibiki, N. Chubachi. *Lettres Électroniques*, Non 10 359-361 De Vol. 19 (1985).
- [37] W. David, J.R. Johnson, Warren et W. Rodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, 12, pp. 2346-2350, (1989).
- [38] Dimitri N. Argyrion and Eric R. Vance, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (5) 1269-71(1992).
- [39] Y. Tsukahara, C. Neron, C.K. Jen, J. Kushibiki. *Colloque Ultrasonique*, 593-598 (1993).
- [40] N. Brunet, B. Cros, G. Despau, J.M. Saurel, *Eur. J. Appl. Phys.*, 2, 209-222 (1998).
- [41] **N. E. Chakri**, A. Benaldjia, A. amara, M.R. Benloucif and M.Guerioune, *J.Mater Sci* 42-3419-3424, (2007).
- [42] C. G. R. Sheppard et T. Wilson ; *APPL. Phys. Lett* 38, p.858 (1981).
- [43] Y. Boumaïza, Z. Hadjoub, A. Doghmane L. Deboub, *Sc Mat Lett.*, 18, 295 De J. (1999).

Conclusion Générale.

Conclusion générale et Perspectives

Dans ce travail, nous avons contribué pour la première fois à déterminer les caractéristiques ultrasoniques V_R , E et G des matériaux supraconducteurs Bi–Sr–Ca–Cu–O. On a calculé les caractéristiques élastiques de la phase supraconductrice Bi-2212 en contrôlant la microstructure par des techniques conventionnelles. Les résultats sont très cohérents et montrent les corrélations entre valeurs acoustiques et porosités liées à cette structure supraconductrice.

Nous avons synthétisé par voie à l'état solide la céramique supraconductrice Bi-2212 et avons utilisé un programme qui traite la signature acoustique $V(Z)$ du matériau. Les résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Cette étude nous a conduit à conclure que :

- Le mélange-broyage par pulvérisette a donné une bonne homogénéité chimique. La formation de la phase 2212 est contrôlée par la technique de synthèse par réaction à l'état solide sous air.
- Les échantillons frittés atteignent un maximum de densité relative de 80% de la densité théorique, correspondant à un retrait maximum obtenu ici de 20 % environ.
- Les grains sont facettés sous forme de plate-like grains.
- Porosité intergranulaire avec une distribution des pores centrée entre 0.2 et 0.3 μm , à 800-850 °C.

La microscopie acoustique a été utilisée comme une approche pour déterminer les constantes élastiques du matériau supraconducteur. Les valeurs de V_L et V_T obtenues expérimentalement ont été utilisées pour déterminer V_R , E et G qui sont proches des valeurs expérimentales.

Le couplage à l'eau montre un aspect périodique dans le cas dense et s'atténue très rapidement pour le matériau poreux. Au méthanol, les courbes restent périodiques dans le deux cas dense et poreux. Le mercure montre une perturbation sous forme de 'flat pseudo-oscillations' et l'atténuation est brutale pour le matériau poreux.

On a observé que le comportement mécanique est influencé par la microstructure, la porosité et les solutions solides résiduelles (phases secondaires, binaires et ternaires). On a proposé des valeurs acoustiques pour une microstructure donnée. Il est, en effet, indispensable de connaître les caractéristiques mécaniques pour avoir une idée la plus précise des performances.

En recommandation,

- Texturations thermique et sous champ magnétique.
- Appliquer le calcul de $V(Z)$ et FFT aux céramiques texturées.
- Appliquer le calcul de $V(f)$ et FFT aux céramiques frittées et texturées.
- Appliquer ces programmes aux couches minces supraconductrices.

LEGENDE FIGURES ET TABLEAUX

LEGENDE FIGURES ET TABLEAUX

Figures	légende	Page
Chapitre I	Magnétisme et Supraconductivité. Applications	4
Fig. I.1 :	Mouvement de l'électron	5
Fig. I.2 :	Courbes de susceptibilité en fonction de la température	7
Fig. I.4 :	Différentes classes de magnétismes	9
Fig. 1.5 :	Comportement de la susceptibilité en fonction de la température	10
Fig. 1.6 :	Aspect de la répartition des domaines dans un cristal	11
Fig. 1.7 :	Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Bloch	11
Fig. 1.8 :	répartition des spins dans le cas d'une paroi de Néel	12
Fig. 1.9 :	Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté	12
Fig. 1.10 :	Réseau de spin d'un matériau ferromagnétique	14
Fig. 1.11 :	Structure cristalline des ferrites	15
Fig. 1.12 :	Variation de χ^{-1} en fonction de la température.	17
Fig. I.13 :	Spectre de densité d'états en fonction de l'énergie à très basse température (D'après J. S. Blakemore).	19
Fig. I.14 :	Variation de la résistance en fonction de la température.	21
Fig. I.15 :	Variation du champ critique en fonction de la température (Supraconducteur de type I).	22
Fig. I.16 :	L'aimantation en fonction du champ appliqué ; a) : (type I) ; b) : (type II).	23
Fig. I.17 :	Effet Meissner	23
Fig. I.18 :	représentation du champ et de la densité d'électrons de l'état normal à l'état supraconducteur, de la surface a une profondeur x.	26
Fig. I.19 :	Réseau de vortex obtenu avec de fines particules ferromagnétiques (en blanc) (K. Runge, CNRS - CRTBT).	27
Fig. I.20 :	Induction magnétique dans les supraconducteurs de type II.	27
Fig. I.21 :	représentation structurale de vortex	28
Fig. I.22a :	représentation structurale d'un vortex (vue du sommet)	28
Fig. I.22b :	représentation d'un réseau dans le plan	28
Fig. I.23 :	niveaux d'énergie électroniques dans un plan CuO_2 (entre parenthèses, nombre d'occupation du niveau) [23]	32
Fig. I.24 :	a) représentation de la chaleur spécifique en fonction de la température b) absorption en fonction de la fréquence de vibration des phonons	35
Fig. I.25 :	représentation de la conductivité thermique de l'énergie permettant l'effet Tunnel	35
Fig. I.26 :	représentation de l'énergie permettant l'effet Tunnel.	36
Fig. I.27 :	- La jonction Josephson.	36
Fig. I.28 :	Structure des supraconducteurs à base de cuivre a) Structure pérovskites ABO_3 . b) feuillet supraconducteur dans les trois composés.	39
Fig. I.29 :	Structure fondamentale des cuprates supraconducteurs. a) Représentation schématique de la structure type La_2CuO_4 ($n=2$), b, c) Représentation schématique de la structure type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$)	40
Fig. I.30 :	Diagramme de phase du système pseudo-binaire CaO-CuO (d'après S, Roth et al)[43]	41
Fig. I.31 :	représentation dans le triangle de Gibbs des composés du système ternaire	

a) : Diagramme de phase du système CaO-CuO (d'après S, Roth et al)[41]	
b) : Diagramme de phase du système $\frac{1}{2}\{(SrO-CaO)-BiO_3\}$ -CuO (d'après Takateru) [44]	43
Fig. I.32 : Section d'un ruban supraconducteur fourni par BICC : en foncé filaments de bismuth, en clair matrice en argent.	47
Chapitre II Propriétés acoustiques	49
Fig. II.1 : réflexion et réfraction de l'onde incidente entre deux milieux d'indice Différents	50
Fig. II.2 : réflexion par le dioptre eau/verre en fonction de l'angle d'incidence	52
Fig. II.3.Représentation d'une réflexion en position dé focalisée	58
Fig. II.4 : Analyse schématique de la décomposition de la réponse $V(z)$ a) $V(z)$; b) $V_L(z)$ signale transmis par la lentille ; c) $V_I(z)$ signale transmis par le matériau ; d) analyse de fourrier de la signature du matériau.	62
Fig. II.5 : Procédure d'analyse algorithmique de la courbe $V(z)$	64
Fig. II.6 : Exemple de spectre de FFT obtenu à partir de la courbe $V(z)$.	65
Chapitre III Techniques d'élaboration et de caractérisation	70
Fig. III.1 : Organigramme d'élaboration d'une céramique classique en laboratoire.	70
Fig. III. 2 : Balance	71
Fig. III. 3 : bol en agate (gauche) ; Pulvérisette Fritsch 6 (droite).	71
Fig. III.4: Pressage uni axial à froid : a- Presse; b- Matrice cylindrique; c- Echantillon cru.	
Fig. III. 5: Schéma du four tubulaire (calcination, frittage, recuit)	73
Fig. III.6 : Chambre à combustion d'un réacteur SHS à pression constante (Laboratoire LEREC).	74
Fig.III.7 : Ignition et propagation du front dans le système BiSrCaCuO [15].	75
Fig. III. 8 : Courbe typique du retrait d'un échantillon en fonction de la température.	77
Fig. III.9: Diffractomètre INEL	79
Fig. III.10 : Technique des Quatre pointes. (Contacts à l'indium assistés par ultrasons).	79
Chapitre IV Résultats et Discussions	83
Fig. IV.1 : Distribution granulométrique issue du mélange-broyage par pulvérisette	86
Fig. IV.2 : Effets de l'humidité sur la distribution granulométrique de la poudre préparée par pulvérisette.	86
Fig. IV.3 : Cycle thermique de calcination de la poudre $Bi_{2,2} Sr_{1,8} Ca_1 Cu_2 O_{8+\delta}$.	87
Fig. IV.4 : spectre de diffraction X de la phase 2212.	88
Fig. IV.5 : courbe ATG de la phase Bi-2212 pour une vitesse de montée de 100 °C/h [7].88	
Fig. IV.6: ATD de la poudre de la phase Bi-2212 , calcinée à 850°C [7].	89
Fig. IV.7 : Susceptibilité en fonction de la température en mode ZFC sous un champ magnétique de 5 Gauss.	90
Fig. IV.8 : Courbe dilatométrique de l'échantillon Bi-2212 à différentes Températures (1h, 2t/cm ²).	91
Fig. IV.9 : Evolution des caractéristiques : retrait et densité relative en fonction de la température de frittage de la phase Bi-2212 (temps de palier égal 5h).	92
Fig. IV.10 : Evolution en fonction du temps de palier (à 850 °C) des caractéristiques supraconductrices de la phase Bi-2212 : densité relative	

(Dr) et retrait.	93
Fig. IV.11 : Evolution de la résistivité en fonction de la température	93
Fig. IV.12: Evolution de la résistance en fonction de la température des échantillons issus de la technique du dilatomètre (sous air).	94
Fig. IV.13 : Evolution de la résistance en fonction de la température des échantillons issus du four (sous air).	95
Fig. IV.14: Susceptibilité magnétique en fonction de la température des échantillons élaborés par dilatomètre (sous air)	
Fig. IV.15: Courbes de susceptibilité magnétique des échantillons frittés au four à 850°C pendant (1h, 5h, 54h) et ceux provenant de la technique du dilatomètre (840-850°C). (sous air).	96
Fig. IV.16: Evolution de la densité relative et du retrait des échantillons obtenus au moyen du four (sous air) en fonction de la $T_{C \text{ Onset}}$.	96
Fig. IV.17 : Micrographie typique de MEB des échantillons synthétisés à : a) 750°C- 800°C ; b): 800°C- 850°C ; c) 870°C	98
Fig. IV. 18 : Accroissement volumique des pores en fonction du diamètre des pores : a: (à 750°C- 800°C) ;b: (à 800°C- 850°C) ; c: (à 870°C).	100
Fig. IV. 19: Signature acoustique de V (z) du système ; a): Eau/Bi-2212 à 30 mégahertz ; b): méthanol/Bi-2212 à 30 mégahertz ; c): mercure/Bi-2212 à 30 mégahertz [41]	103

Chapitre I Magnétisme et Supraconductivité. Applications 4

Tableau I. 1 : Température critique pour quelques phases de matériaux supraconducteurs.	21
Tableau I.2 : Champ critique pour quelques matériaux des deux types de supraconductivités à T=0.	23
Tableau I.3 : Les prévisions théoriques de la variation de la résistivité au-dessous de T	33
Tableau I.4: Températures critiques de transition de différentes combinaisons d'alliages	38

Chapitre IV Résultats et Discussions 83

Tableau. IV.1 : Caractéristiques des précurseurs [27].	85
Tableau. IV.2 : Caractéristiques des céramiques frittées au dilatomètre : Pression 40g/cm ² , Barreau ($L_0 = 5-7$ mm et $\varnothing = 6$ mm)(gauche). Caractéristiques des céramiques frittées au four : Pastilles ($L_0 = 4$ mm et $\varnothing = 13$ mm)(droite)	91
Tableau. IV.3 : Compositions chimiques des frittés (Température de frittage 850°C).	97
Tableau. IV.4: Valeurs des paramètres élastiques V_R , E et G correspondant à différents liquides de couplage.	102

V. ANNEXES.

Programme de calculs de la signature acoustique et de sa Transformée de Fourier Rapide

A. MENU

B. TRANSFORMEE DE FOURIER RAPIDE

Programme de calculs de la signature acoustique et de sa Transformée de Fourier Rapide

A. MENU

```

#include <stdio.h>
#include <ctype.h>
#include <math.h>
#include <conio.h>
#include <graphics.h>
#include <alloc.h>
#include <dos.h>
#include "MENU.C"
#include <string.h>
#include <stdlib.h>

#define N0 10
#define TAB 4192
#define N1 12

void menu1(void)
{
  clrscr();
  escrit_inv(12,2," MENU PRINCIPAL");
  ecriture(12,5,"Entr,es/sorties");
  ecriture(12,7,"Transformation de Fourier");
  ecriture(12,9,"Affichage du V(z)");
  ecriture(12,11,"Affichage du spectre");
  ecriture(12,13,"Lissage");
  ecriture(12,15,"Calcul de vitesse");
  ecriture(12,17,"Quitter");
}
void menu3(void)
{
  clrscr();
  escrit_inv(12,1," Entr,e d'une fonction");
  ecriture(12,5,"Echantillonnage");
  ecriture(35,5,"1024 points");
  ecriture(35,7,"4096 points");
  ecriture(12,11,"Donn,es decimales");
  ecriture(12,13,"Donn,es binaires");
  ecriture(12,15,"Quitter");
  ecriture(12,17,"nom du fichier:");
}
void menu2(void)
{
  clrscr();
  escrit_inv(12,1," Entr,e/sortie d'une fonction");
  ecriture(12,5,"Entr,e d'un fichier V(z)");
  ecriture(12,7,"Ecriture d'un fichier V(z)");
  ecriture(12,9,"M,morisation");
  ecriture(12,11,"Quitter");
}

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

}
void menu4(void)
{
  clrscr();
  ecrit_inv(12,1," Repositionnement des axes");
  ecriture(12,5,"axe vertical:");
  ecriture(12,7,"axe horizontal:");
  ecriture(12,24,"<Pour ne pas changer la valeur appuyer sur 0>");
}

void menu5(void)
{
  clrscr();
  ecrit_inv(12,1," Affichage");
  ecriture(12,5,"Zoom vertical");
  ecriture(12,11,"Zoom horizontal");
  ecriture(35,5,"X 1");
  ecriture(35,7,"X 2");
  ecriture(35,9,"X 1/2");
  ecriture(35,11,"X 1");
  ecriture(35,13,"X 1/2");
}
void menu6(void)
{
  clrscr();
  ecrit_inv(12,1," M,morisation");
  ecriture(12,5,"m,moire 1");
  ecriture(12,7,"m,moire 2");
  ecriture(12,9,"m,moire 2 - m,moire 1");
  ecriture(12,11,"Rafraichissement 1");
  ecriture(12,13,"Rafraichissement 2");
}
void menu7(void)
{
  clrscr();
  ecrit_inv(12,1," Affichage V(z)");
  ecriture(12,5,"Affichage du V(z) courant");
  ecriture(12,7,"Affichage des V(z) en m,moire");
  ecriture(12,9,"Repositionnement des axes");
  ecriture(12,11,"Quitter");
}
void menu8(void)
{
  clrscr();
  ecrit_inv(12,1," Affichage des V(z) en m,moire");
  ecriture(12,5,"Avec alignement vertical");
  ecriture(12,7,"Sans alignement vertical");
}
void menu9(void)
{
  clrscr();
  ecrit_inv(12,1," Affichage du spectre");
  ecriture(12,5,"Affichage du spectre courant");
  ecriture(12,7,"Affichage des spectres en m,moire");
  ecriture(12,9,"Quitter");
}

void menu10(void)
{
  clrscr();
  ecrit_inv(12,1," Transformation de Fourier rapide");
  ecriture(12,5,"Tranform,e directe");
}

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

écriture(12,7,"Tranform,e inverse");
écriture(12,9,"Quitter");
}
void menu11(void)
{
clrscr();
ecrit_inv(12,1," Affichage");
écriture(12,5,"Zoom ");
écriture(35,5,"X 1");
écriture(35,7,"X 5");
écriture(35,9,"X 10");
}
void menu12(void)
{
clrscr();
ecrit_inv(12,1," Lissage");
écriture(12,5,"borne inf,rieure :");
écriture(12,7,"borne sup,rieure :");
}
void main(void)
{
int n,m,nm1,nv2,j,k,le,le1,l,ip,i,O,q,test,nul0;
float wi,wr, far *xr, far *xi, far *a, tr, ti, ur, ui, pi, caract;
float r1,r2,r3,x1,y, far *txr3, frequenc, increment;
float far *txr1, far *txi1, far *ta1, far *txr2, far *txi2, far *ta2;
char *nom, *nom1, *nom2, *nom3, *chiffre, c;
test=1;
chiffre = malloc(sizeof(char)*4);
nom = malloc(50*sizeof(char));
nom1 = malloc(50*sizeof(char));
nom2 = malloc(50*sizeof(char));
nom3 = malloc(50*sizeof(char));
xi = farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
a = farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
xr = farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
txr1= farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
txi1= farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
ta1 = farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
txr2= farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
txi2= farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
ta2= farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
txr3 = farmalloc((TAB+1)*sizeof(float));
if(txr3==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation....txr3....>\n");
getch();
}
if(xi==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ....xi....>\n");
getch();
}
if(a==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation .....a....>\n");
getch();
}
if(xr==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ....xr....>\n");
getch();
}
}

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

if(txr1==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...txr1...>\n");
getch();
}
if(txil==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...txil...>\n");
getch();
}
if(tal==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...tal...>\n");
getch();
}
if(txr2==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...txr2...>\n");
getch();
}
if(txi2==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...txi2...>\n");
getch();
}
if(ta2==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...ta2...>\n");
getch();
}
if(nom==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...nom...>\n");
getch();
}
if(nom1==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...nom1...>\n");
getch();
}
if(nom2==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...nom2...>\n");
getch();
}
if(nom3==NULL)
{
printf("<erreur d'allocation ...nom3...>\n");
getch();
}
depart: curseur_off();
menu1();

switch(curseur(5,17,2,12)){
case 5: /*FONCTION A TRANSFORMER*/
{
FILE *desc;
float r;
int gg,nu2,nu6;
char fich[15];
flushall();
menu2();

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

nu2 = curseur(5,11,2,12);
if( nu2==5)
{
menu3();
q= curseur(5,7,2,35);
if(q==5)
{
m=N0;
O=102;
}
if(q == 7)
{
m=N1;
O=409;
}
n= pow(2,m);
gg = curseur(11,15,2,12);
if( gg==13)
{
curseur_on();
do
{
gotoxy(35,17);
scanf("%s",nom);
c= car(35,17);
desc = fopen(nom,"rb");
frequenc = 0;
increment = 0;
if(desc == NULL) clignotant(12,25,"< entrer 0 pour quitter>");
}
while(desc==NULL && c != '0');
if (c== '0') break;
curseur_off();
for(i =1;i<=n;i=i++)
{
xr[i] = getw(desc);
xi[i]=0;
}
}
if(gg==11)
{
curseur_on();
do
{
gotoxy(35,17);
scanf("%s",nom);
c=car(35,17);
desc = fopen(nom,"r");
if(desc == NULL) clignotant(12,25,"< entrer 0 pour quitter>");
}
while(desc==NULL && c != '0');
if (c == '0') break;
curseur_off();
fscanf(desc,"%f",&increment);
fscanf(desc,"%f",&frequenc);
frequenc = frequenc/10;
for(i =1;i<=n;i++)
{
fscanf(desc,"%f",&r);
xr[i] = r;
xi[i] = 0;
}
}

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

}
}
if (nu2==7)
{
clrscr();
ecrit_inv(12,1,"Cr,ation d'un fichier");
ecriture(12,5,"Nom du fichier ... cr,er:");
gotoxy(40,5);
curseur_on();
scanf("%s",fich);
curseur_off();
desc = fopen(fich,"w+");
if(desc==NULL)
{
clignotant(40,5,"<erreur>appuyer sur une touche");
getch();
flushall();
break;
}

for(j=1;j <= 0;j++)
{
for(i=(j-1)*10+1;i<=(j-1)*10+10;i++)
{
fprintf(desc,"%g",floor(xr[i]));
fprintf(desc,"%c",' ');
}
fprintf(desc,"\n");
}
fclose(desc);
if(strchr(nom,':') != NULL)
{
nom = strchr(nom,':');
*nom++;
}

if(nu2==9)
{
menu6();

nu6 =curseur(5,13,2,12);
if(nu6==5)
{
for(i=1;i<n;i=i+1)
{
txr1[i]=xr[i];
txil[i] = xi[i];
}
strcpy(nom1,'');
strcpy(nom1,nom);
/*for(i=1;i<=n/2+1;i=i+1) tal[i] = a[i];*/
break;
}
}

if(nu6==7)
{
for(i=1;i<=n;i=i+1)
{
txr2[i]=xr[i];
txi2[i]= xi[i];
}
strcpy(nom2,'');

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

strcpy(nom2,nom);
/*for(i=1;i<=n/2+1;i=i+1) ta2[i] = a[i];*/
break;
    }
    if(nu6==9)
    {
    for(i=1;i<=n;i=i+1)
    {
xr[i] =txr2[i]-txr1[i];
xi[i] = txi2[i]-txi1[i];
    }
    strcpy(nom3,'');
    strcpy(nom,'');
    strcpy(nom3,nom2);
    strcat(nom3," - ");
    strcat(nom3,nom1);
    strcpy(nom,nom3);
/*for(i=1;i<=n/2+1;i=i+1) a[i] = ta2[i]-tal[i];*/
flushall();
break;
    }
    if(nu6==11)
    {
for(i =1;i<=n;i=i+1)
{
xr[i]=txr1[i];xi[i]=txi1[i];
}
strcpy(nom,'');
strcpy(nom,nom1);
/*for(i=1;i<=n/2+1;i=i+1) a[i] = tal[i];*/
flushall();
break;
    }
    if(nu6==13)
    {
for(i=1;i<=n;i=i+1)
{
xr[i]=txr2[i];xi[i]=txi2[i];
}
strcpy(nom,'');
strcpy(nom,nom2);
/*for(i=1;i<=n/2+1;i=i+1) a[i] = ta2[i];*/
flushall();
break;
    }
    if (nu2==11)
    {
flushall();
break;
    }
}
flushall();
break;
case 7:
    menu10();
flushall();
nu10 = curseur(5,9,2,12);
    if (nu10==5)
    {
clrscr();
ecriture(12,10,"Calcul de transform,e de Fourier en cours");
caract =0;

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

debut:      pi = 3.141593 ;
           nv2 = n/2 ;
           nml = n-1 ;
           j =1 ;

           for (i =1; i <= nml ; i++)
           {
             if ( i >= j) goto karim;
             else
             {
               tr = xr[j];
               ti = xi[j];
               xr[j] = xr[i];
               xi[j] = xi[i];
               xr[i] = tr;
               xi[i] = ti;
             }
           }
karim: k = nv2;
amine: if (k >= j) goto hamid;
           else
           {
             j = j-k;
             k = k/2;
             goto amine;
           }
hamid: j = j+k;
           }
           for (l = 1; l <= m; l++)
           {
             le = pow(2,l);
             le1 = le/2;
             ur = 1;
             ui = 0;
             wr = cos(pi / le1);
             if(caract ==1)
             wi = sin(pi/le1);
             else wi = -sin(pi /le1);
             for (j =1 ; j <= le1 ; j++ )
             {
               for ( i = j ; i < n ; i = i+le)
               {
                 ip = i+le1;
                 tr = (xr[ip] * ur) - (xi[ip] * ui);
                 ti = (xr[ip] * ui) + (xi[ip] * ur);
                 xr[ip] = xr[i] - tr;
                 xi[ip] = xi[i] - ti;
                 xr[i] = xr[i] +tr;
                 xi[i] =xi[i] +ti;
               }
               tr = (ur * wr) - (ui * wi);
               ti = (ur *wi) + (ui * wr);
               ur = tr;
               ui = ti;
             }
           }
           }
           if (caract==1) goto fin;
           for(i =1 ;i <= n/2+1; i++)
           {
             xr[i] = xr[i]/n ;
             xi[i] =xi[i]/n ;
             a[i] = sqrt( xr[i]*xr[i]+ xi[i]*xi[i]);
           }

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

fin:break;
    }
if(nul0==7)
    {
        clrscr();
        ecriture(12,10,"calcul de transform,e de Fourier inverse en cours");
        caract =1 ;
        for(i=n/2+2;i<=n;i++)
            {
                xr[i]=xr[n-i+2];
                xi[i]=-xi[n-i+2];
                a[i]= a[n-i+2];
            }
        goto debut;
    }
if(nul0==9) break;

case 9: /*AFFICHAGE DANS LE TEMPS*/
{
int graphdriver = EGA64,graphmode = 1;
int zo,ab,nu7,nu8,max1,max2,saturation,saturation1,saturation2;
float y1,z,xx1,yy;
float ma1,ma2;
flushall();

if(test==1)
{
y=1;
saturation=0;
/*for(i=1;xr[i+1]>=xr[i];i++) y=i+1;*/
for(i = 2; i <= n ;i=i+1)
    {
        if(xr[i] >xr[y])
            {
                y=i;
                saturation = 0;
            }
        if(xr[i] == xr[y]) saturation = saturation + 1;
    }

y = y +floor(saturation/2);
x1=320;
}
test=1;
menu7();
nu7=curseur(5,11,2,12);
if (nu7==5)
{
menu5();
zo=curseur(5,9,2,35);
if(zo==5) z=0.5;
if(zo==7) z=1;
if(zo==9) z= 0.25;
ab = curseur(11,13,2,35);
if (ab ==13)
{
if(q==5)
{

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

        k=2;
    }
else
    {
        k=8;
    }
}
if (ab ==11)
{
if(q==5)
    {
        k=1;
    }
else
    {
        k=4;
    }
}
y1 = floor(y/k);
initgraph(&graphdriver,&graphmode, '');
setcolor(2);
settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,3);
outtextxy(300,1,nom);
for(i=1 ;i<=n/k-1;i=i+1)
    line(i,-xr[k*i-k+1]*z+x1,i+1,-xr[k*i+1]*z+x1);
setcolor(3);
getch();
line(y1,0 ,y1,x1);
line(0,x1,800,x1);

for(i =y1;i<=4000;i=i+20)
line(i,x1+3,i,x1);
for(i =y1;i<=4000;i=i+40)
line(i,x1+5,i,x1);

settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,8);
for(i=0;k*i<= 4000;i=i+40)
    {
        itoa(i*k*increment/10,chiffre,10);
        outtextxy(i+y1-6,x1+6,chiffre);
    }
outtextxy(620,x1+6,"æm");
outtextxy(120,20,"OUTPUT VOLTAGE");

getch();
closegraph();
flushall();
break;
}
    if(nu7==7)
    {
        menu5();
zo=curseur(5,9,2,35);
if(zo==5) z=0.5;
if(zo==7) z=1;
if(zo==9) z= 0.25;
ab = curseur(11,13,2,35);
if (ab ==13)
{
if(q==5)
    {
        k=2;

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

    }
else
    {
        k=8;
    }
}
if (ab ==11)
{
if(q==5)
    {
        k=1;
    }
else
    {
        k=4;
    }
}

    menu8();
    nu8=curseur(5,7,2,12);
max1 = 1;
max2=1;
saturation1 = 0;
saturation2 = 0;
for(i = 2; i <= n ;i=i+1)
    {
        if(txr1[i] >txr1[max1])
            {
                max1=i;
                saturation1=0;
            }
        if(txr1[i] == txr1[max1]) saturation1=saturation1+1;

        if(txr2[i] >txr2[max2])
            {
                max2=i;
                saturation2=0;
            }
        if(txr2[i] == txr2[max2]) saturation2=saturation2+1;

    }

max2 = max2+floor(saturation2/2);
max1 = max1+floor(saturation2/2);
ma1=txr1[max1];
ma2=txr2[max2];

if(max2>max1)
    {
        for(i=1;i<=(max2-max1);i++)
            txr3[i] = 0;
        for(i=(max2-max1+1);i<=n;i++)
            txr3[i]=txr1[i-(max2-max1)];
    }
if(max2<max1)
    {
        for(i=1;i<=n-(max1-max2);i++)
            txr3[i] = txr1[i+(max1-max2)];
        for(i=n+1-(max1-max2);i<=n;i++)
            txr3[i] = 0;
    }
}

```

```

if (max1==max2)
{
    for(i=1;i<=n;i++)
        txr3[i] = txr1[i];
}

if( nu8==5)
    for(i=1;i<=n;i++) txr1[i]= txr3[i] * ma2 / ma1 ;
if( nu8==7)
    for(i=1;i<=n;i++) txr1[i]= txr3[i] ;
y1 =floor(max2/k);
{
initgraph(&graphdriver,&graphmode, '');
setcolor(4);
settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,6);
outtextxy(300,1,nom1);
for(i=1 ;i<=n/k-1;i=i+1)
line(i,-txr1[k*i-k+1]*z+x1,i+1,-txr1[k*i+1]*z+x1);
setcolor(2);
settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,6);
outtextxy(300,15,nom2);
for(i=1 ;i<=n/k-1;i=i+1)
    line(i,-txr2[k*i-k+1]*z+x1,i+1,-txr2[k*i+1]*z+x1);
setcolor(3);
line(y1,0 ,y1,x1);
line(0,x1,600,x1);

for(i =y1;i<=4000;i=i+20)
line(i,x1+3,i,x1);
for(i =y1;i<=4000;i=i+40)
line(i,x1+5,i,x1);

settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,4);
for(i=0;k*i<= 4000;i=i+40)
{
    itoa(i*k*increment/10,chiffre,10);
    outtextxy(i+y1-6,x1+6,chiffre);
}
outtextxy(620,x1+6,"æm");
outtextxy(120,20,"OUTPUT VOLTAGE");
getch();
closegraph();
flushall();
break;
}

    if(nu7==9)
    {
test=0;
menu4();
curseur_on();
gotoxy(30,5);
scanf("%f",&yy);
gotoxy(30,7);
scanf("%f",&xx1);
if(yy!=0) y=yy;
if(xx1!=0) x1=xx1;
curseur_off();
flushall();
break;
}

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

if (nu7==11)
{
flushall();
break;
}
}
case 13: /*FITRAGE D'UNE ZONE*/
menu12();
flushall();
curseur_on();
gotoxy(35,5);
scanf("%f",&r1);
gotoxy(35,7);
scanf("%f",&r2);
for(i=r1;i<=r2;i++)
{
xr[i+1]=xi[i+1]=a[i+1]=0;
}
curseur_off();
break;
case 11:/* AFFICHAGE EN FREQUENCE*/
{
int graphdriver = EGA64,graphmode = 1;
unsigned int nu9,zz;
flushall();
menu9();
nu9=curseur(5,9,2,12);
if(nu9==5)
{
menu11();
zz=curseur(5,9,2,35);
if(zz==5)
{
r3=1;
}
if(zz==7)
{
r3=5;
}
if(zz==9) r3= 10;

initgraph(&graphdriver,&graphmode, '');
setcolor(2);
settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,8);
outtextxy(300,1,nom);
x1=320;
for(i =3;i <= n/2+2 ; i++)
line(r3*(i-3),-1*10*a[i-2]+x1,r3*(i-3),x1);
/*TRACER DES AXES*/
setcolor(3);
line(0,x1,700,x1);
line(0,0,0,x1);

if (r3 !=1)
{
for(i =0;i<=2000;i=i+r3)
line(i,x1+2,i,x1);
for(i =0;i<=2000;i=i+10*r3)
line(i,x1+4,i,x1);
for(i =0;i<=2000;i=i+20*r3)
line(i,x1+6,i,x1);
}
}
}

```

```

    settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,4);
    for(i=0;i<= 2000;i=i+10)
    {
        itoa(i,chiffre,10);
        outtextxy(r3*i-1,x1+7,chiffre);
    }
}
if (r3 ==1)
{
    for(i =0;i<=2000;i=i+10)
    line(i,x1+4,i,x1);
    for(i =0;i<=2000;i=i+50)
    line(i,x1+6,i,x1);

    settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,4);
    for(i=0;i<= 2000;i=i+50)
    {
        itoa(i,chiffre,10);
        outtextxy(i-1,x1+7,chiffre);
    }
}
getch();closegraph();
}
if(nu9==7)
{
menu11();
zz=curseur(5,9,2,35);
if(zz==5) r3=5;
if(zz==7) r3=5;
if(zz==9) r3= 10;
initgraph(&graphdriver,&graphmode, '');
setcolor(4);
settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,6);
outtextxy(300,1,nom1);
for(i =3;i <= n/2+2 ; i++)
line(r3*(i-3),-r3*ta1[i-2]+x1,r3*(i-2),-r3*ta1[i-1]+x1);
setcolor(2);
settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,6);
outtextxy(300,15,nom2);
for(i =3;i <= n/2+2 ; i++)
line(r3*(i-3),-r3*ta2[i-2]+x1,r3*(i-2),-r3*ta2[i-1]+x1);
/*TRACER DES AXES*/
setcolor(3);
line(0,x1,800,x1);
line(0,0,0,x1);
if (r3 !=1)
{
    for(i =0;i<=2000;i=i+r3)
    line(i,x1+2,i,x1);
    for(i =0;i<=2000;i=i+10*r3)
    line(i,x1+4,i,x1);
    for(i =0;i<=2000;i=i+20*r3)
    line(i,x1+6,i,x1);

    settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,4);
    for(i=0;i<= 2000;i=i+10)
    {
        itoa(i,chiffre,10);
        outtextxy(r3*i-1,x1+7,chiffre);
    }
}
if (r3 ==1)

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

        {
        for(i =0;i<=2000;i=i+10)
        line(i,x1+4,i,x1);
        for(i =0;i<=2000;i=i+50)
        line(i,x1+6,i,x1);

        settextstyle(SMALL_FONT,HORIZ_DIR,4);
        for(i=0;i<= 2000;i=i+50)
        {
            itoa(i,chiffre,10);
            outtextxy(i-1,x1+7,chiffre);
        }
    }

getch();
closegraph();
}
if(nu9==9) break;
break;
}
case 15:/*CALCULS SUR LE V(Z)*/
{
float frequence,eau,t,periode,ecart[4096],dep;
float result[TAB],nb,pas,vr;
clrscr();
flushall();
curseur_on();
ecrit_inv(12,1," Calcul de vitesse");
ecriture(12,5,"Fr,quence du signal en MHz: ");
ecriture(12,7,"Vitesse du liquide couplant en m/s: ");
ecriture(12,9,"Pas d',chantillonnage en æm: ");
ecriture(12,11,"Nombre d',cartes ... afficher: ");
gotoxy(40,5);
scanf("%f",&frequence);
gotoxy(48,7);
scanf("%f",&eau);
gotoxy(41,9);
scanf("%f",&pas);
gotoxy(40,11);
scanf("%f",&nb);
frequence=frequence*1E6;
k=1;
for(i=y;i<=n-1;i++)
{
if(xr[i]!= 0 && xr[i]*xr[i+1] <= 0)
{
ecart[k]=(i*xr[i+1]-(i+1)*xr[i]) / (xr[i+1]-xr[i]);
k++;}
}
for(i=1;i<=nb+1;i++){result[i] = ecart[i+1]-ecart[i];}
for(i=1;i<=nb+1;i++)result[i]=result[i]*pas*2E-6;
clrscr();
curseur_off();
ecrit_inv(12,1," Calcul de vitesse");
for(i =1;i<=nb;i++)
{
gotoxy(12,4+i);
printf("ecart[%d] = %f  ",i,result[i]/(pas)*1E6);
}
getch();
clrscr();
curseur_on();

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

ecrit_inv(12,1," Calcul de vitesse  ");
ecriture(12,5,"Demi-p,riode de d,part:");
ecriture(12,7,"Demi-p,riode de fin:");
gotoxy(36,5);
scanf("%f",&dep);
gotoxy(33,7);
scanf("%f",&periode);
t=result[dep];
for(i=dep+1;i<=periode;i++)
{
t=t+result[i];
}
t=t/(periode-dep+1);
curseur_off();
clrscr();
ecrit_inv(12,1," Calcul de vitesse  ");
ecriture(12,5,"p,riode moyenne = ");
gotoxy(30,5);
printf("%f",t);
vr =(1-eau/(2 * frequence * t))*(1-eau/(2 * frequence * t));
vr = eau/sqrt(1-vr);
ecriture(12,7,"La p,riode du V(z) est ");
gotoxy(35,7);
printf("%f æm\n",t*1E6);
ecriture(12,9,"La vitesse correspondante est ");
gotoxy(42,9);
printf("%f\ m/s",vr);
getch();
break;
}

case 17: /*FIN*/
clrscr();
goto end;
}
goto depart;
end:curseur_on();
}
-

```

B. TRANSFORMEE DE FOURIER RAPIDE

```

/*TRANSFORMEE DE FOURIER RAPIDE*/
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <conio.h>
#include <graphics.h>
#include <alloc.h>
void main()
{
#define TAB 1024
#define N0 10
register i,n,m,nm1,nv2,j,k,le,le1,l,ip;
float wi,wr,xr[TAB],xi[TAB],a[TAB],tr,ti,ur,ui,pi,caract,menu,oui,non;
float r1,r2,r3,x1,x2,y1,y2;
float txr1[TAB],txi1[TAB],tal[TAB],txr2[TAB],txi2[TAB],ta2[TAB];

m =N0; n= pow(2,m);

depart:printf("\n MENU PRINCIPAL\n\n\n\n1 = ENTREE /SORTIE DE LA FONCTION\n");
printf("2 = TRANSFORMATION DE FOURIER\n3 = TRANSFORMATION INVERSE\n");
printf("4 = AFFICHAGE F(TEMPS)\n");
printf("5 = FILTRAGE D'UNE ZONE\n6 = AFFICHAGE F(FREQUENCE)");
printf("\n7 = CALCULS SUR LE V(Z)\n8 = MISE EN MEMOIRE 1\n");
printf("9 = RAFRAICHISSEMENT 1\n10 = MISE EN MEMOIRE 2\n");
printf("11 = RAFRAICHISSEMENT 2\n12 = POSITIONNEMENT DES AXES\n");
printf("13 = SUPERPOSITION DE MEM 1 ET DE MEM 2\n");
printf("14 = ALIGNEMENT DE MEM1 A MEM2\n15 = F2(TEMPS) - F1(TEMPS) --> F(TEMPS)");
printf("\n16 = QUITTER\n\n \n\n ");

scanf("%f",&menu);
switch(menu){
case 1: /*FONCTION A TRANSFORMER*/
{ FILE *desc;
int zr[TAB];
float t,c;
char nom[11],fich[11];
printf("1 = ENTRER D'UNE FONCTION\n2 = COPIE D'UNE FONCTION \n ");
scanf("%f",&t);

if (t==1)
{
printf("LE FICHER A ENTRER EST_IL EN BINAIRE ? (OUI =1/NON =0)\n");
scanf("%f",&c);

if(c == 1){
printf("NOM DU FICHER = ");
scanf("%s",&nom);
desc = fopen(nom,"rb");
/* j=1;
for(i =1;i<=n;i=i++)
{
zr[j] = getw(desc);
xi[j] = 0;xr[j] = zr[j]/4.5;j=j+1;
for(k=1;k<=8;k++)getw(desc);
}*/
for(i=1;i<=n;i++)
{ xi[i]=0;xr[i] = getw(desc)/4.5;
}
}
}
}
}

```

```

if(c ==0){
  printf("NOM DU FICHER = ");
  scanf("%s",&nom);
  desc = fopen(nom,"r");
  for(i =1;i<=n;i++) {fscanf(desc,"%d",&zr[i]);
    xi[i] = 0;xr[i] = zr[i]/4.5;}
  }
  if(t==2)
  {
  printf("NOM DU FICHER A CREER = ");
  scanf("%s",&fich);
  desc = fopen(fich,"w+");
  for(i =1;i<=n;i++)zr[i] = xr[i]*4.5;
  for(j=1;j<=103;j++)
  {
  for(i=(j-1)*10+1;i<=(j-1)*10+10;i++)
  { fprintf(desc,"%d",zr[i]);
    fprintf(desc,"%c",' ');}
  fprintf(desc,"\n");
  }
  }break;
}

```

```

case 2: /* PERMUTATION BINAIRE*/
  caract =0;
  debut: pi = 3.141593 ;
  nv2 = n/2 ;
  nml = n-1 ;
  j =1 ;

  for (i =1; i <= nml ; i++)
  {
  if ( i >= j) goto karim;
  else
  {
  tr = xr[j];
  ti = xi[j];
  xr[j] = xr[i];
  xi[j] = xi[i];
  xr[i] = tr;
  xi[i] = ti;
  }
  }
  karim: k = nv2;
  amine: if (k >= j) goto hamid;
  else
  {
  j = j-k;
  k = k/2;
  goto amine;
  }
  hamid: j = j+k;
  }
  /* DEBUT ALGORITHME FFT */
  for (l = 1; l <= m; l++)
  {
  le = pow(2,l);
  le1 = le/2;
  ur = 1;
  ui = 0;
  wr = cos(pi / le1);
  if(caract ==1)
  wi = sin(pi/le1);
  }

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

else    wi = -sin(pi /le1);
for (j =1 ; j <= le1 ; j++ )
{
    for ( i = j ; i < n ; i = i+le)
    {
        ip = i+le1;
        tr = (xr[ip] * ur) - (xi[ip] * ui);
        ti = (xr[ip] * ui) + (xi[ip] * ur);
        xr[ip] = xr[i] - tr;
        xi[ip] = xi[i] - ti;
        xr[i] = xr[i] +tr;
        xi[i] =xi[i] +ti;
    }
    tr = (ur * wr) - (ui * wi);
    ti = (ur *wi)  + (ui * wr);
    ur = tr;
    ui = ti;
}

}

    if (caract==1) goto fin;
for(i =1 ;i <= n/2+1; i++)
{
    xr[i] = xr[i]/n ;
    xi[i] =xi[i]/n ;
    a[i] = sqrt( xr[i]*xr[i]+ xi[i]*xi[i]);
}
fin:break;

case 3: /*TRACER DE LA TRANSFORMEE DE FOURRIER INVERSE*/
    caract =1 ;
    for(i=n/2+2;i<=n;i++)
    {
        xr[i]=xr[n-i+2];
        xi[i]=-xi[n-i+2];
        a[i]= a[n-i+2];
    }
    goto debut;
case 12:/*POSITIONNEMET DES AXES*/
printf("VOULEZ_VOUS UN POSITIONNEMENT AUTOMATIQUE DE L'AXE Y ?");
printf("\n(OUI = 1,NON = 0 ) ");
scanf("%f",&oui);
if(oui==1){
y1 = 1;
for(i=1;i<=n;i++){if (xr[y1]<xr[i])y1=i;}
}
printf("ENTRER LE PAS DE GRADUATION EN Y !");
scanf("%f",&y2);
printf("VOULEZ_VOUS CHANGER LA POSITION  DE L'AXE X ?\n");
printf("(OUI = 1 ,NON = 0)");
scanf("%f",&non);
if(non==1){
printf("QUELLE POSITION VOULEZ_VOUS POUR L'AXE X ?  ");
scanf("%f",&x1);
}
printf("ENTRER LE PAS DE LA GRADUATION EN X ! ");
scanf("%f",&x2);
break;

case 4: /*AFFICHAGE DANS LE TEMPS*/
{int graphdriver= DETECT ,graphmode;
initgraph(&graphdriver,&graphmode,'');

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

for(i=1;i<=n-1;i=i++)
{
  line(i,-xr[i]+x1,i+1,-xr[i+1]+x1);
}
getch();
;
  /*TRACE DES AXES */
  line(y1,0 ,y1,x1);
  line(0,x1,600,x1);
  for(i =y1;i<=500;i=i+x2){
  line(i,x1-2,i,x1);}

for(i=y2;i< x1;i=i+y2){
  line(y1,i,y1+2,i);}

{window(1,25*x1/200,90,(25*x1/200)+2);
  for(i=1;i<=12;i++)
  { gotoxy((5*i)+y1/7.5,(25*x1/200)+2);
  printf("%d",i*40);}}
  for(i=y1;i<=600;i=i+40)
  line(i,x1-2,i,x1+4);

getch();
closegraph();
  break;}

case 5: /*FITRAGE D'UNE ZONE*/
printf("\n BORNE INF : ");
scanf("%f",&r1);
printf("\n BORNE SUP : ");
scanf("%f",&r2);
for(i=r1;i<=r2;i++) {xr[i]=xi[i]=a[i]=0;}
break;

case 6:/* AFFICHAGE EN FREQUENCE*/
printf("TAPER LE COEFFICIENT D'AGRANDISSEMENT !\n");
scanf("%f",&r3);
{int graphdriver=DETECT,graphmode;
initgraph(&graphdriver,&graphmode, '');
for(i =3;i <= n/2+2 ; i++)
line(r3*(i-3),-r3*a[i-2]+x1,r3*(i-2),-r3*a[i-1]+x1);getch();
/*TRACER DES AXES*/
line(0,x1,600,x1);
line(0,0,0,x1);
for(i =r3*x2;i < 600;i=i+r3*x2) line (i,x1-2,i,x1);
for(i =y2*r3;i< x1;i =i+y2*r3) line(0,i,2,i);
{window(1,25*y1/200,90,(25*x1/200)+2) ;
  for(i=1;i<=15;i++)
  { gotoxy((5*i)+1/7.5,(25*x1/200)+2);
  printf("%g",i*40/r3);}}
for(i=40/r3;i<=28;i=i+40/r3)
  {line(r3*i,x1-2,r3*i,x1+4);}
getch();closegraph(
);break;}

case 7:/*CALCULS SUR LE V(Z)*/
{
float frequence,eau,t,periode,ecart[TAB],delta;
float dt ,result[TAB],vr,dvr,vr1,vr2;
printf("ENTREER LA FREQUENCE DU SIGNAL. ");
scanf("%f",&frequence);

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

printf("ENTRER LA VITESSE DU COUPLANT EN m/s.  ");
scanf("%f",&eau);
printf("CHOIX DU NOMBRE DE DEMI_PERIODES  ");
scanf("%f",&periode);
/*for(i =1;i <= n;i++)xr[i] = sin(6.28*(i-1)/5);*/
k=1;
for(i=y1;i<=n-1;i++)
{
if(xr[i]!= 0 && xr[i]*xr[i+1] <= 0)
/*INTERPOLATION D'ORDRE 1*/
{ecart[k]=(i*xr[i+1]-(i+1)*xr[i]) / (xr[i+1]-xr[i]);
k++;}
}
for(i=1;i<=periode;i++){result[i] = ecart[i+1]-ecart[i];}
for(i=1;i<=periode;i++)result[i]=result[i]*2E-7;
t=result[1];
for(i =1;i<=periode;i++)printf("ecart[%d] = %f  ",i,result[i]*1E7);getch();
for(i=2;i<=periode;i++){t=t+result[i];}

t=(t/periode);          /* T EST LA PERIODE DE LA COURBE*/

vr =(1-eau/(2 * frequence * t))*(1-eau/(2 * frequence * t));
vr = eau/sqrt(1-vr);

/*CALCUL DE L'ERREUR ABSOLU AVEC L'ECART TYPE*/
dt = (result[1]-t)*(result[1]-t);
for(i=2;i<=periode;i++)
dt = (result[i]-t)*(result[i]-t)+ dt;
dt =sqrt(dt);
vr1 =( 1-eau/(2*frequence*(t+dt)))*(1-eau/(2*frequence*(t+dt)));
vr2 = (1-eau/(2*frequence*(t-dt)))*(1-eau/(2*frequence*(t-dt)));
vr1 = eau/sqrt(1-vr1);
vr2 = eau/sqrt(1-vr2);
dvr = vr1-vr2;
delta = dt/t ;

printf("\n\n\n\n\n\n\n\n\n\n\n\n\n\n\n\nPERIODE DU V(Z) = %f æm\n",t*1E6);
printf("ERREUR RELATIVE SUR LA PERIODE = %f %\n\n",delta*100);
printf("LA VITESSE CORRESPONDANTE = %f\ m/s\n",vr);
printf("ERREUR RELATIVE SUR LA VITESSE = %f %\n\n", (dvr/vr)*100);
getch();
break;}

case 8:/*MISE EN MEMOIRE 1*/
for(i=1;i<n;i++){
txr1[i]=xr[i];txi1[i] = xi[i];}
for(i=1;i<=n/2+1;i++) tal[i] = a[i];
break;

case 9: /*RAFRAICHISSEMENT 1*/
for(i =1;i<=n;i++){
xr[i]=txr1[i];xi[i]=txi1[i];}
for(i=1;i<=n/2+1;i++) a[i] = tal[i];
break;

case 10:/* MISE EN MEMOIRE 2*/
for(i=1;i<=n;i++){
txr2[i]=xr[i];txi2[i]= xi[i];}
for(i=1;i<=n/2+1;i++) ta2[i] = a[i];
break;

case 11:/*RAFRAICHISSEMENT 2*/

```

```

for(i=1;i<=n;i++){
xr[i]=txr2[i];xi[i]=txi2[i];}
for(i=1;i<=n/2+1;i++) a[i] = ta2[i];
break;

case 13: /*SUPERPOSITION DE MEM 1 ET MEM 2*/
{int graphdriver=DETECT,graphmode;
initgraph(&graphdriver,&grapK'€_<_D__k$~_é_tŸ!_\\žVÎÆŮž\_
½°abreak;
}
if (nu2==11)
{
flushall();
break;
}
flushall();
break;

case 7:
menu10();
flushall();
nul0 = curseur(5,9,2,12);
if (nul0==5)
{
clrscr();
ecriture(12,10,"Calcul de transform,e de Fourier en cours");
caract =0;
debut: pi = 3.141593 ;
nv2 = n/2 ;
nm1 = n-1 ;
j =1 ;

for (i =1; i <= nm1 ; i++)
{
if ( i >= j) goto karim;
else
{
tr = xr[j];
ti = xi[j];
xr[j] = xr[i];
xi[j] = xi[i];
xr[i] = tr;
xi[i] = ti;
}
}
karim: k = nv2;
amine: if (k >= j) goto hamid;
else
{
j = j-k;
k = k/2;
goto amine;
}
}
hamid: j = j+k;
}
for (l = 1; l <= m; l++)
{
le = pow(2,l);
le1 = le/2;
ur = 1;
ui = 0;

```

Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques par combustion

Thèse de Doctorat d'état en Science physique par N. E. CHAKRI

```

        wr = cos(pi / le1);
    if(caract ==1)
        wi = sin(pi/le1);
        else    wi = -sin(pi /le1);
        for (j =1 ; j <= le1 ; j++ )
            {
                for ( i = j ax1-max2);i<=n;i++)
                    { *txr3 = 0; *txr3++;}
            }
txr3=mem;
/*ALIGNEMENT VERTICAL*/
for(i=1;i<=n;i++) {txr1[i]= *txr3 * ma2 / ma1 ; *txr3++;}

free(mem);
break;
}

case 15: /*SOUSTRACTION DES 2 FONCTIONS EN MEMOIRES*/

    for(i=1;i<=n;i++)
        {
xr[i] =txr2[i]-txr1[i]; xi[i] = txi2[i]-txi1[i];
        }
    break;
case 16: /*FIN*/
    goto end;
}
goto depart;
end:
}

```