
Les matériaux supraconducteurs

Rapport d'Epistemologie

Wiest-Million Nicolas
Lemoine Julien
Solt Edouard

Lundi 22 Juillet 2002

Table des matières

1	Les Supraconducteurs : Une définition	1
2	Histoire des supraconducteurs	2
3	Les différents types	6
3.1	Le type I	6
3.2	Le type II	7
3.3	Les supraconducteurs Atypiques et le futur	9
3.3.1	les fullerenes	9
3.3.2	les supraconducteurs organiques	10
3.3.3	les Fermions lourds	11
3.3.4	les Ruthenates	12
4	Récentes découvertes et applications de la supraconductivité	13
4.1	Les applications médicales	13
4.2	Les aimants pour la recherche	14
4.3	Les tokamaks	14
4.4	Le stockage de l'électricité	14
4.5	Les trains à lévitation magnétique	14
4.6	La magnétohydrodynamique	15
4.7	La bombe électromagnétique	15
4.8	Les supraconducteurs plastiques	16
4.9	Nanotubes de carbone pure	17
4.10	Espoirs pour un métal Dopé Supraconducteur	18
4.11	Générateur De Pesanteur a Impulsion ?	19
4.12	Supraconductivité dans les gènes	19
5	La recherche de nouveaux matériaux	21
5.1	Synthèse et optimisation des cuprates	21
5.2	La mise en Forme	22
5.2.1	Les autres familles supraconductrices	22
	Références	24

Chapitre 1

Les Supraconducteurs : Une définition

Les matériaux supraconducteurs de taille macroscopique ont les propriétés, en dessous d'une certaine température, d'une part de s'opposer à la pénétration d'une induction magnétique extérieure, d'autre part de pouvoir être le siège de courants électriques, sans pour autant que cette circulation s'accompagne de dissipation d'énergie. On distingue notamment deux types de supraconducteurs : les supraconducteurs de première espèce se caractérisent par le fait que, tant que l'induction magnétique extérieure est inférieure à une certaine valeur critique, le champ intérieur est nul à l'intérieur du matériau ; les supraconducteurs de deuxième espèce se caractérisent par l'existence de deux champs critiques ou le matériau se comporte soit comme un conducteur normal, soit le champ pénètre partiellement dans le volume du matériau soit le champ interne est nul ; il existe ainsi un domaine de champs extérieurs autorisant la présence d'effets dissipatifs associés au courant électrique. On appelle transition le passage du conducteur de l'état supraconducteur à l'état normal, ou résistif. La transition peut être obtenue par dépassement de la température critique du conducteur, ou de l'induction magnétique critique du conducteur ou enfin par dépassement de la densité de courant critique dans le conducteur.

Chapitre 2

Histoire des supraconducteurs

En 1911 la supraconductivité a été d'abord observée dans le mercure par le physicien hollandais Heike Kamerlingh Onnes (cf fig. 1) d'Université Leiden. Quand il l'a rafraîchi à la température de l'hélium liquide, 4 degrés Kelvin, sa résistance a soudainement disparu. L'échelle de Kelvin représente une échelle "absolue" de température. Ainsi, il était nécessaire pour Onnes de venir dans 4 degrés de la température la plus froide qui est théoriquement accessible pour être témoin du phénomène de la supraconductivité. Plus tard, en 1913, il a gagné un Prix Nobel de physique pour sa recherche dans ce secteur.



FIG. 2.1 – Heike Kamerlingh Onnes

Le grand événement marquant la compréhension du comportement de la matière aux températures froides extrêmes est arrivé en 1933. Walter Meissner et Robert Ochsenfeld ont découvert qu'un matériel de supraconducteur repoussera un champ magnétique. Un aimant se déplaçant près d'un conducteur envoie des courants dans le conducteur. C'est le principe sur lequel le générateur électrique fonctionne. Mais, dans un supraconducteur, les courants envoyés reproduisent exactement le champ qui aurait autrement pénétré dans le matériel du supraconducteur - repoussant ainsi l'aimant. On connaît ce phénomène comme

démagnétisation et est aujourd'hui souvent mentionné comme "l'effet de Meissner". L'effet de Meissner est si fort qu'un aimant peut en réalité être soulevé par lévitation sur un matériel supraconducteur.

Durant la décennie suivante, d'autres métaux de supraconductivité ont été découverts soit des alliages et des composés. En 1941 le Niobium - Nitride a été trouvé pour supraconduire à 16 K. En 1953 Silicium de vanadiums a montré des propriétés superconductrices à 17.5 K. En 1962 les scientifiques à Westinghouse ont développé le premier fil supraconducteur commercial, un alliage de Niobium et le Titanium. La première utilisation de ce fil de haute énergie fut des électro-aimants pour accélérateur de particule, cependant, il n'est apparu qu'en 1987 où il a été employé au Fermilab Tevatron.



FIG. 2.2 – John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer

La première compréhension théorique largement acceptée de supraconductivité a été avancée en 1957 par des physiciens américains John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer (cf fig. 2). Leurs Théories de Supraconductivité sont devenues comme la théorie BCS - tiré de la première lettre du nom de famille de chaque homme - et leur ont mérité un prix Nobel en 1972. La théorie mathématique et complexe BCS a expliqué la supraconductivité aux températures près du zéro absolu pour des éléments et des alliages simples. Cependant, aux températures plus hautes et avec des systèmes de supraconducteur différents, la théorie BCS est par la suite devenue inadéquate dans l'explication complète du phénomène de la supraconductivité.

Un autre avancement théorique significatif est arrivé en 1962 où Brian D. Josephson (cf fig. 3), un étudiant de troisième cycle à l'Université de Cambridge, a prévu que le courant électrique coulerait entre 2 matériaux supraconducteurs - même quand ils sont séparés par un élément non-supraconducteur ou un isolant. Sa prédiction fut confirmée plus tard et lui permit de gagner une part du Prix Nobel de Physique de 1973. On connaît aujourd'hui ce phénomène de tunnelage comme celui de "l'effet Josephson" et ont été appliqué aux dispositifs électroniques comme le CALMAR, un instrument capable de détecter les champs magnétiques les plus faibles.



FIG. 2.3 – Brian D. Josephson

Les années 1980 furent une décennie de découverte sans précédent dans le domaine des supraconducteurs. En 1964 Bill Little de l'Université Stanford avait suggéré la possibilité de supraconducteurs organiques (à base de carbone). Le premier de ces supraconducteurs théoriques a été synthétisé avec succès en 1980 par le Chercheur danois Klaus Bechgaard de l'Université de Copenhague et 3 membres d'équipe française. (TMTSF)₂PF₆ a dû être rafraîchi à un incroyablement froid de 1.2K (la température de transition connu comme T_c) et soumis à de haute pression pour superconduire. Mais, sa simple existence a prouvé la possibilité de la création de molécules - des molécules modelées pour s'exécuter d'une façon prévisible.



FIG. 2.4 – Alex Müller et Georg Bednorz

Alors, en 1986, une véritable découverte a été faite dans le domaine de la supraconductivité. Alex Müller et Georg Bednorz (cf fig. 4), des chercheurs au Laboratoire de recherches IBM à Rüschlikon en Suisse, ont créé un composé de céramique fragile qui a superconduit à la température la plus haute alors connue soit 30 K. Ce qui a rendu remarquable cette découverte était que la céramique est normalement un isolant. Ils ne conduisent pas du tout l'électricité. Ainsi,

les chercheurs ne les avaient pas considérés comme de possibles éléments supraconducteurs de haute température. Le Lanthanum, le Baryum, le Cuivre et le composé d'Oxygène que Müller et Bednorz ont synthétisés, leurs comportements ne sont pas encore compris. La découverte de ce premier supraconducteur de céramique a fait gagné aux 2 hommes un Prix Nobel l'année suivante. Il fut prouvé par la suite que des quantités minuscules de ce matériel superconduisaient en réalité à 58 K, grâce à une petite quantité de plomb ajouté comme une norme de calibrage - rendant la découverte encore plus remarquable.

La découverte de Müller et Bednorz a déclenché une rafale d'activité dans le domaine de supraconductivité. Les chercheurs ont dans le monde entier commencé "à faire cuire" la céramique en imaginant diverse combinaison à la recherche de Tc de plus haut en plus haut. En janvier de 1987 une équipe de recherche de l'Université de l'Alabama - Huntsville a substitué Yttrium au Lanthanum dans la molécule de Müller et Bednorz et a réalisé un incroyable 92 K Tc. Pour la première fois un matériel (aujourd'hui mentionné comme YBCO) avait été trouvé qui permettait la supraconductivité à des températures plus chaudes que l'azote liquide - qui est un liquide de refroidissement facilement disponible. Des événements marquants complémentaires ont depuis été réalisés en utilisant des éléments exotiques - et souvent le toxique - dans la base de céramique perovskite. La classe actuelle (ou "le système") de supraconducteurs de céramiques avec les températures de transition la plus haute est le mercuric-cuprates. La première synthèse d'un de ces composés a été réalisée par le professeur Dr. Ulker Onbasli de l'Université du Colorado en 1993. Le record du monde Tc de 138 K est maintenant détenu par un enduit de thallium, incluant du mercuric-cuprate qui est un des éléments du Mercure, le Thallium, le Baryum, le Calcium, le Cuivre et l'Oxygène. Le Tc de ce supraconducteur céramique a été confirmé par Dr. Ron Goldfarb de l'Institut National de Standards et de technologie du Colorado en février de 1994. Sous une pression extrême son Tc peut être poussé même plus haut - approximativement de 25 à 30 degrés de plus à 300,000 atmosphères.

Tandis qu'aucuns avancements significatifs dans la supraconductivité Tc ont été réalisés ces dernières années, d'autres découvertes d'importance égale ont été faites. En 1997 les chercheurs ont découvert qu'à une température très près du zéro absolu un alliage d'or et d'indium était supraconducteur et un aimant naturel. L'opinion générale admettait qu'un matériel avec de telles propriétés ne pouvait pas exister. Plus récemment, il y eut la découverte du premier supraconducteur à une température élevée qui ne contient pas de cuivre - et la découverte du premier supraconducteur en plastique.

Chapitre 3

Les différents types

3.1 Le type I

La catégorie des supraconducteurs de type I est principalement constituée de métaux et de métalloïdes qui présentent une certaine conductivité à température ambiante. Ils requièrent une très basse température pour ralentir assez les vibrations moléculaires et faciliter ainsi le flux d'électron sans frottement en accord avec la théorie BCS. La théorie BCS suggère que les électrons se couplent en "paires de Cooper" de façon à s'aider les uns les autres à passer les obstacles moléculaires (un peu comme dans une course de voitures sur circuit où les pilote se suivent de très près pour aller plus vite).

Les supraconducteurs de type I (nommés "soft superconductors" en anglais) ont été découvert en premier et requièrent une très basse température pour obtenir de la supraconductivité. Ce type est caractérisé par une transition brutale vers un état de supraconductivité et un parfait diamagnétisme (capacité de repousser un champ magnétique). Ci-dessous une liste de matériaux supraconducteurs de type I et la température de transition critique en dessous de laquelle le matériau est supraconducteur.

Elément	Température critique
Carbon (C)	15K
Lead (Pb)	7,2K
Lanthanum (La)	4,9K
Tantalum (Ta)	4,47K
Mercury (Hg)	4,15K
Tin (Sn)	3,72K
Indium (In)	3,40K
Thallium (Tl)	1,70K
Rhenium (Re)	1,697K
Protactinium (Pa)	1,40K
Thorium (Th)	1,38K
Aluminum (Al)	1,175K
Gallium (Ga)	1,10K
Gadolinium (Gd)	1,083K
Molybdenum (Mo)	0,915K
Zinc (Zn)	0,85K
Osmium (Os)	0,66K
Zirconium (Zr)	0,61K
Americium (Am)	0,60K
Cadmium (Cd)	0,517K
Ruthenium (Ru)	0,49K
Titanium (Ti)	0,40K
Uranium (U)	0,20K
Hafnium (Hf)	0,128K
Iridium (Ir)	0,1125K
Lutetium (Lu)	0,100K
Beryllium (Be)	0,026K
Tungsten (W)	0,0154K
Platinum (Pt) ¹	0,0019K
Rhodium (Rh)	0,000325K

D'autres éléments peuvent être mis en état de supraconduction par application de hautes pressions. Par exemple le supraconducteur de type I avec la température critique la plus élevée est le sulfure à 17K. Mais il a besoin d'une pression de 930 000 atmosphères pour être supraconducteur et de 1,6 million atmosphères pour atteindre sa température critique de 17K. La liste plus bas est pour les éléments supraconducteurs à pression atmosphérique normale. Le tableau périodique ci-dessous indique tous les éléments connus supraconducteurs (incluant le Niobium, Technetium et Vanadium qui sont techniquement supraconducteurs de type II).

3.2 Le type II

Excepté pour les éléments Vanadium, Technetium et niobium, la catégorie des supraconducteurs de Type II est faite de composés métalliques et d'alliages. La découverte récente de composés superconducteurs "perovskites" (les céramiques métal-oxyde, qui ont normalement un ratio de 2 atomes de métal

IA

1	H
3	Li
11	Na
19	K
37	Rb
55	Cs
87	Fr

IIA

4	Be
12	Mg
20	Ca
38	Sr
56	Ba
88	Ra

KNOWN SUPERCONDUCTIVE ELEMENTS

■ BLUE = AT AMBIENT PRESSURE
■ GREEN = ONLY UNDER HIGH PRESSURE

21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn
39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd
57	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg
104	Rf	105	Ha	106		107		108		109		110		111		112			

III A

5	B
13	Al
31	Ga
49	In
81	Tl

IV A

6	C
14	Si
32	Ge
50	Sn
82	Pb

V A

7	N
15	P
33	As
51	Sb
83	Bi

VI A

8	O
16	S
34	Se
52	Te
84	Po

VII A

9	F
17	Cl
35	Br
53	I
85	At

SUPERCONDUCTORS.ORG

* Lanthanide Series

58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

+ Actinide Series

90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----

FIG. 3.1 – Elements supraconducteurs connus

pour 3 atomes d'oxygène) appartient au groupe des Types II. Il ont une température critique plus élevée que le Type I par un mécanisme non encore entièrement compris. La sagesse conventionnelle maintient que cela est due aux couches planes à l'intérieur de la structure cristalline. Bien que des recherches récentes suggèrent que cela est dû à des trous d'atomes d'oxygène sous-charge dans les réservoirs de charge.

Les cuprates supraconducteurs (oxydes de cuivre) ont donné des températures critiques étonnement hautes quand on considère qu'en 1985 la plus haute température critique atteignait seulement les 23K. Actuellement la plus haute de ces températures est 138K. Une des théories prédit une limite autour de 200K pour les cuprates en couches (Vladimir Kresin, Phys. Reports 288, 347 - 1997). D'autres prédisent qu'il n'y a pas de limite. Quelle que soit la voie, il est à peu près certain que d'autres composés attendent encore d'être découverts au sein des supraconducteurs à haute température.

Le premier composé Supraconducteur de type II, un alliage de plomb et de bismuth, a été fabriqué en 1930 par W. de Hass et J. Voogd. Mais, il n'a été reconnu comme supraconducteur que longtemps plus tard, après que l'effet Meissner n'ait été découvert. Le premier des oxydes supraconducteur a été créé en 1973 par DuPont, (Art Sleight) avec le $Ba(Pb, Bi)O_3$ qui à une température critique de 13K. Les supraconducteurs oxocuprates ont suivi en 1986.

Les supraconducteur de Type II (aussi nommés en anglais : “hard superconductors”) diffèrent du Type I dans le fait que leur transition d’un état normal à un état supraconducteur est graduel dans des régions d’état mixte. Un supraconducteur de Type II autorisera aussi de légères pénétrations par un champ magnétique extérieur dans sa surface. Ce qui générera quelques nouveaux phénomènes macroscopique comme les “lignes” supraconductrices et le “vortex de flux fenêtrée”.

Il existe beaucoup trop de supraconducteurs pour les lister en totalité. Voici certains des plus intéressants, listés par similarité et températures critiques descendantes :

$Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$	138 K (record)
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	133-135 K
$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+}$	125-126 K
$HgBa_2Ca_{1-x}Sr_xCu_2O_{6+}$	123-125 K
$HgBa_2CuO_{4+}$	94-98 K
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	127K
$Tl_{1.6}Hg_{0.4}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+}$	126K
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+}$	123K
$Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_9$	120K
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	112K
$Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$	112K

3.3 Les supraconducteurs Atypiques et le futur

3.3.1 les fullerenes

Comme si les céramiques supraconductrices n’étaient pas assez étranges, d’autres superconducteurs encore plus mystérieux ont été découverts. Parmi ceux-ci, un est basé sur des composés centrés autour des “Fullerene”. Le nom “Fullerene” vient du designer-auteur Buckminster Fuller. Fuller est l’inventeur du dôme géodésique (structure à la forme de ballon de football). Les Fullerenes (aussi appelé buckminsterfullerene ou “buckyball”) existent à un niveau moléculaire lorsque 60 atomes de carbone se joignent pour former une sphère. Quand une fullerene est dopée avec un ou plusieurs métaux alcalins elle devient une “fulleride” et souvent aussi supraconductrice. Les fulleride supraconductrices ont une température critique entre 8K pour $Na_2Rb_{0.5}Cs_{0.5}C_{60}$ jusqu’à 40K pour Cs_3C_{60} . D’autres températures critiques encore supérieures ont été générées pour des C_{60} en utilisant des transistors à effet de champs pour perfectionner la densité des porteurs de charges. Une température critique de 117K a été récemment trouvée par des chercheurs du Bell Labs quand chaque molécule était dynamiquement ajustée vers 3-3.5 trous par C_{60} après dopage au $CHBr_3$. (un trou est un espace manquant chargé positivement dans la surface.)

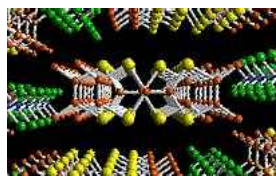


FIG. 3.2 – $(TMTSF)_2PF_6$ Le premier supraconducteur organique découvert

De plus grandes structures de fullerenes non sphériques qui sont supraconductrices ont été récemment trouvée. En avril 2001 des chercheurs chinois de l'université de Hong-Kong ont trouvé de la supraconductivité unidimensionnelle dans des nanotubes de carbone au alentours de 15K. Des fullerenes basée sur du silicium comme le $Na_2Ba_2Si_{46}$ sont aussi superconductrices bien que leur structure soit un réseau infini plutôt que des molécules discrètes.

Les fullerenes comme les céramiques supraconductrices sont des découvertes plutôt récentes. En 1985 le professeur F. Curl et Richard E. Smalley de l'université Rice de Houston ainsi que le professeur Sir Harrold W. Kroto de l'université de Brighton ont accidentellement trouvé ces composés. La découverte de fullérides aux métaux alcalins viens peu après en 1991 quand Robert Haddon et le Bell Labs ont annoncé que le K_3C_{60} est supraconducteur à 18K. Les fullerenes font techniquement parti d'une famille plus grande de conducteurs organiques qui sont décrits plus bas.

3.3.2 les supraconducteurs organiques

Les supraconducteurs "organiques" font partie de la famille des conducteurs organiques qui incluent : les sels moléculaires, les polymères et les systèmes de carbone pure (qui inclue les nano tubes de carbone et les composés C_{60}). Les sels moléculaires dans cette famille sont des molécules organique de grande taille qui possèdent des propriétés de supraconductivité à des températures très basses. Pour cette raison ils sont souvent appelés supraconducteurs "moléculaires". Leur existence a été mise en évidence en théorie en 1964 par Bill Little de l'université de Stanford. Mais le premier supraconducteur organique $(TMTSF)_2PF_6$ n'a pas été synthétisé avant 1980 par le chercheur Danois Klaus Bechgaard de l'université de Copenhague et l'équipe de chercheurs français D. Jerome, A. Mazaud, et M. Ribault. A peu près 50 supraconducteurs organiques ont depuis été découvert avec des températures critiques s'étendant de 0.4K à environ 12K, et ce, à pression ambiante. Comme la température critique de ce type de composé dans l'intervalle des supraconducteurs de Type I, les ingénieurs doivent encore leur trouver une application pratique. Malgré cela, leurs propriétés inhabituelles les ont mis aux centres d'intenses recherches. Ces propriétés incluent une magnétorésistance énorme, une oscillation rapide, un effet de Hall et plus encore. Au début de l'année 1997, une équipe a trouvé que le $(TMTSF)_2PF_6$ peut résister à un champ magnétique d'une intensité de 6 Teslas. Habituellement un champs d'une fraction de celui ci détruit complètement la supraconductivité dans un matériau.

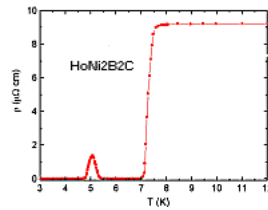
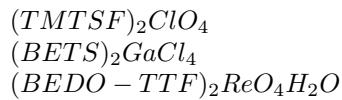


FIG. 3.3 – Démonstration du phénomène “re-entrant”

Les supraconducteurs sont composés d’un donneur d’électron (la molécule organique plane) et d’un accepteur d’électron (un anion non organique).
Ci-dessous quelques exemples de supraconducteurs organiques :
(donneur suivit de l’accepteur)



Découvert en 1993 par Bob Cava et le Bell Labs, les “Borocarbides” sont parmi les moins compris des supraconducteurs. On a longtemps supposé que des supraconducteurs ne pouvaient pas être formés de métaux ferromagnétiques comme le fer, le cobalt ou le nickel. C’est l’équivalent que de vouloir mélanger de l’eau et de l’huile. Mais le carbone et le bore dans les molécules semblent agir comme des mitigeurs. La supraconductivité est aussi possible grâce aux sites cristallographiques pour les ions magnétiques qui sont isolés du chemin de conduction. En plus, lorsqu’ils sont combinés avec des éléments aux propriétés magnétiques inhabituelles (comme le holmium) un phénomène “re-entrant” peut être mis en évidence. Sous la température critique, il y a une température discordante, où le matériau reprend un état “non-supraconducteur”.

3.3.3 les Fermions lourds

Les “Fermions lourds” sont des composés qui contiennent des éléments rares comme le *Ce* ou le *Yb* ou des actinides comme *U*. Leurs électrons de conduction ont souvent une grande masse, plusieurs fois plus grande que celle d’un électron “normal” ce qui en fait des candidats difficiles au rôle de supraconducteurs. Mais à température cryogénique beaucoup de ces matériaux s’ordonnent magnétiquement, d’autres offrent un aspect paramagnétique, et certains montrent de la supraconductivité par un mécanisme qui se heurte à la théorie BCS. La recherche suggère que les paires de cuivre s’organisent dans les fermions lourds grâce à l’interaction magnétique ou à la rotation des électrons plutôt qu’à leur vibration.

La première observation de supraconductivité dans un système de fermions lourds a été faite par E. Bucher en 1973 dans le composé UBe_{13} mais à ce moment on avait attribué la propriété au filament d’Uranium. La supraconductivité n’a été reconnue dans un fermion lourd qu’en 1979 quand le Dr Frank Steglich de l’institut Max Planck a réalisé que cette propriété résidait aussi dans le $CeCu_2Si_2$. Leurs températures de transition étant dans l’intervalle de celui

des supraconducteurs de Type I, leur intérêt est limité.

3.3.4 les Ruthenates

Au milieu des années 1990, il a été découvert que les plans de cuivre-oxygène ne sont pas les seuls supports à la supraconductivité dans les perovskites. En 1994 des physiciens d'IBM Zurich et de l'université d'Hiroshima ont collaboré pour étudier les plans atomiques de ruthenium-oxygène à cause de leurs similitudes avec ceux de cuivre-oxygène. Yoshiteru Maeno et ses collègues ont trouvé que le composé Sr_2RuO_4 montre de la supraconductivité à 1.5K. Bien qu'étant à une température très basse pour un supraconducteur perovskite, cela a montré un nouveau potentiel dans la recherche dans ce qui est connu sous le nom de "Ruthenates". Peu après il a été découvert le $SrRuO$ et le $SrYRuO_6$ comme matériaux supraconducteurs à de très basses températures. Les propriétés du Strontium-ruthenates sont aussi peu usuel, elles ont été décrites comme analogue au superfluide He

Chapitre 4

Récentes découvertes et applications de la supraconductivité

4.1 Les applications médicales

Une application médicale est l'imagerie par résonance magnétique (I.R.M.). L'I.R.M. est basée sur le principe suivant : un noyau atomique doté d'un moment magnétique et soumis à une induction B_0 constante décrit un mouvement de précession autour de son axe avec une vitesse angulaire proportionnelle à B_0 . En appliquant un champ magnétique perpendiculaire à B_0 , on observe un phénomène de résonance si la fréquence d'excitation f est égale à la vitesse angulaire de précession. On recueille ainsi un signal caractéristique. L'induction de polarisation B_0 varie dans l'espace, et f aussi donc, ce qui permet l'obtention des images.

L'induction magnétique de 0,5 à 4 Teslas nécessaire ne peut être obtenue qu'à l'aide d'aimants supraconducteurs. De plus, mis à part la phase d'établissement du courant, l'alimentation électrique n'a plus lieu d'être. La consommation de "froid" est très faible et le poids de l'engin est réduit. Le grand gagnant est le patient : celui-ci ne subit aucun effet nocif connu à ce jour et les images prises de son corps (crâne, corps, membres ...) sont d'excellente qualité, ce qui permet aux médecins de faire un diagnostic correct.

Une autre application sur le même principe que l'I.R.M. est la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN). A la différence de l'I.R.M., deux champs magnétiques orthogonaux entrent en jeu (un à haute fréquence, l'autre continu). Sous leurs effets, les noyaux entrent en précession et émettent des signaux que l'on recueille ensuite pour l'analyse de la nature, la composition chimique et la structure des échantillons. Et comme il faut des inductions magnétiques supérieures à 7-13T, les aimants supraconducteurs sont extrêmement utiles.

4.2 Les aimants pour la recherche

Il y a les aimants pour les laboratoires, qui génèrent plusieurs Teslas. Ils permettent l'étude des propriétés physiques des matériaux sous l'effet de champs magnétiques. Ces aimants supraconducteurs servent à l'étude de la supraconductivité ! Des inductions de 31,35 Teslas ont été obtenues et cette valeur était le record mondial en 1993.

Ces aimants supraconducteurs servent aussi dans la physique des particules : pour pouvoir bien guider les particules, les maintenir sur des orbites définies, focaliser et recentrer les faisceaux. D'autres aimants servent à la détection de particules élémentaires émises lors des collisions dans les accélérateurs. On a donc des aimants supraconducteurs sur tout le parcours des particules.

4.3 Les tokamaks

L'électricité d'origine nucléaire actuellement produite provient de la fission de noyaux d'atomes. On casse les gros noyaux et on en récupère l'énergie. Mais il existe aussi la fusion nucléaire (ce qui se passe dans le soleil par exemple) : des atomes légers se combinent pour former des atomes plus lourds. Il faut pour cela chauffer les noyaux très fortement (100 millions de degrés). Il va de soi que les noyaux chauffés ne peuvent toucher aucune paroi : il faut les maintenir à l'état de plasma confiné dans un réacteur, et le tokamak est une voie prometteuse. Ce confinement est obtenu par voie magnétique (sous forme d'un anneau torique), et encore une fois, comme il faut des inductions très élevées (dizaine de Teslas) et que les volumes concernés sont grands, les bobines toroïdales supraconductrices s'y prêtent à merveille.

4.4 Le stockage de l'électricité

Le seul moyen de conserver indéfiniment l'électricité serait son stockage sous forme magnétique, évidemment dans des bobines supraconductrices. A l'heure actuelle, l'énergie est stockée sous forme d'énergie primaire : pétrole, charbon, uranium, eau (dans les barrages), etc. ... Une fois transformée en énergie électrique, il faut la "consommer" de préférence avant la date limite : la fraction de seconde qui suit...

4.5 Les trains à lévitation magnétique

Imaginons un train qui glisse quelques centimètres au dessus de la voie à plus de 500 km/h. Cela existe ! A l'échelle réduite, mais aussi à l'échelle 1 : 1, au Japon. Pour propulser le train, il faut d'abord qu'il entre en lévitation. Deux méthodes sont possibles : la lévitation magnétique de type électromagnétique ou celle de type électrodynamique. La première ne fait pas appel à la supraconductivité, contrairement à la seconde. Cette dernière est basée sur la répulsion entre les éléments embarqués sur le train et des plaques conductrices (ou des bobines court-circuitées) situées sur la voie. L'avantage des bobines est de réduire la puissance dissipée. L'entrefer (distance sol-train) peut être de 10 cm si les aimants

du train sont suffisamment puissants. Il faut faire appel à la supraconductivité. Par interaction entre un inducteur embarqué et des bobines sur la voie, le train se meut pour le plus grand bonheur des ruminants.

En 1977, le prototype ML 500 japonais atteignit la vitesse record de 517 km/h. Même le TGV Atlantique français ne put faire mieux treize ans après avec 515,3 km/h (chiffre qui reste cependant le record mondial de vitesse sur rails). Ces trains à lévitation présentent plusieurs avantages : outre le fait qu'ils circulent à de très hautes vitesses (ce qui raccourcit la durée des trajets), ils n'usent pas les voies (car il n'y a pas de contact direct), et le problème du captage du courant par pantographe ne se pose plus. Les contraintes des trains sur rails (contact pantographe-caténaire, adhérence, freinage, signalisation) n'autorisent pas aujourd'hui des vitesses commerciales au-delà de 350 km/h. Les trains à lévitation semblent donc prometteurs, mais les problèmes liés à leur mise au point (entre autres le problème du captage de l'énergie - il n'y a plus de contact !) et les infrastructures nécessaires font qu'aujourd'hui, les trains conventionnels ont encore de beaux jours devant eux.

4.6 La magnétohydrodynamique

Des recherches sont actuellement menées sur la magnétohydrodynamique (M.H.D.). Cette nouvelle technologie permettrait de mouvoir les bâtiments maritimes (de surface ou sous-marins, civils ou militaires) dans le plus grand silence radar. Pour comprendre le phénomène, il faut se rappeler que l'eau de mer est conductrice. En créant des courants dans l'eau, une poussée est ainsi créée suite à l'interaction des ces derniers avec les champs inducteurs par les bobines embarquées sur le navire. C'est le principe de la M.H.D. a.c. (M.H.D. à induction). Une autre méthode (celle de la M.H.D. d.c. ou M.H.D. à conduction) repose sur le principe d'une interaction entre une induction magnétique et un courant continu imposé par une différence de potentiel créée entre deux électrodes plongées dans l'eau. Une force contre-électromotrice est ainsi créée, et le navire est propulsé.

4.7 La bombe électromagnétique

Malgré le fait que ces travaux soit classés secret défense, les recherches actuels portent sur l'utilisation de supraconducteurs à température élevées (Type II) pour créer un champ magnétique très puissant.

L'état major américain teste en ce moment une bombe électromagnétique utilisant des supraconducteurs. L'armée espère employer la technologie de cette bombe pour faire exploser les charges d'artillerie en plein air. La marine veut employer la puissante impulsion de la micro-onde générée par la bombe électromagnétique pour neutraliser les missiles anti navires. L'US Air Force prévoit d'équiper ses bombardiers, missiles de croisière et véhicules aériens des fonctionnalités de cette bombe. Cette bombe fera partie des armes le plus sophistiquées technologiquement que les militaires américains n'ai jamais construits.

4.8 Les supraconducteurs plastiques



FIG. 4.1 – Scientifiques des laboratoires de Bell travaillant sur les supraconducteurs plastiques

MURRAY HILL, N. J. – scientifiques des laboratoires de Bell, dans la recherche et le développement des technologies Lucent (NYSE : LU), ont créé la première matière plastique du monde dans laquelle la résistance à l'écoulement de l'électricité disparaît au dessous d'une certaine température, en faisant donc un superconducteur. Le plastique, est un matériel peu coûteux qui pourrait être largement répandu à l'avenir pour des applications, telles que l'électronique servant au calcul.

La percée du laboratoire de Bell vient après une recherche de 20 ans sur les polymères organiques agissant en tant que supraconducteurs. Les polymères organiques sont des molécules chimiques qui contiennent une longue chaîne d'atomes de carbone, ce qui en fait des plastiques souples.

L'année dernière, le prix Nobel pour la chimie, à été remis aux chercheurs qui ont découvert les conducteurs en plastique, qui sont des matériaux organiques disposant de la résistance à l'écoulement de l'électricité – Créer un polymère organique supraconducteur c'est avéré être plus difficiles que prévu.

Le défi en créant un superconducteur en plastique était de surmonter l'aspect aléatoire de la structure inhérent au polymère qui empêchait les interactions électroniques nécessaires pour la supraconductivité. Les scientifiques des laboratoires de Bell pouvaient surmonter ceci en créant un mélange contenant le plastique, polythiophène. Mais, plutôt que d'ajouter des impuretés chimiques pour changer les propriétés électriques du matériel, comme est souvent le cas, les chercheurs ont employé une nouvelle technique dans laquelle ils ont retirés des électrons du polythiophène.

La température en-dessous de laquelle le polythiophène est devenu supraconducteur était de 2.35K. Bien que ce soit extrêmement froid, les scientifiques sont optimistes, et pensent pouvoir augmenter la température à l'avenir en changeant la structure moléculaire du polymère.

”avec la méthode que nous avons employée, beaucoup de matériaux organiques peuvent potentiellement être faits supraconducteur maintenant,” a dit Zhenan Bao, un chimiste de laboratoires de Bell qui a été impliqué dans la recherche.

Sans compter Bao et Dodabalapur, les scientifiques des laboratoires de Bell impliqués dans la recherche étaient Hendrik Schon, Christian Kloc et Bertram Batlogg. Un collaborateur de l'université de Konstanz en Allemagne, Ortwin Schenker, a également participé à la recherche.

4.9 Nanotubes de carbone pure

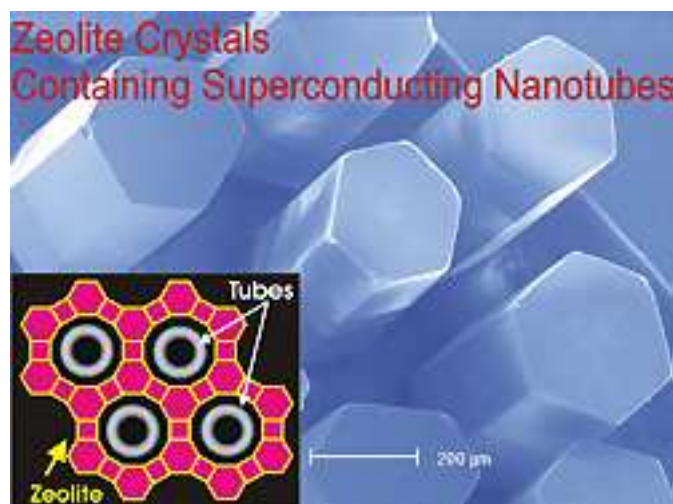


FIG. 4.2 – Nanotubes de carbone pure supraconducteur

Un groupe de recherche chinois de l'université de Science et de technologie de Hong Kong ont développé des nanotubes de carbone individuels, fortement alignés qui obtiennent le comportement supraconducteur à environ 15K, une température beaucoup plus élevée que des paquets de nanotube.

Cinglement Sheng, un membre de l'équipe de recherche, dit : ”le carbone pur peut supraconduire à des températures aussi élevées quand une feuille de carbone est roulée dans les tubes. C'est la première fois qu'on a observé la signature d'une dimensionnalité sur la supraconductivité. C'est très intéressant puisque le monde 1D est très différent du monde 3D car la température a un

effet beaucoup plus significatif.

40 ans plus tôt, deux physiciens, Mermin et Wagner, avait publiés un théorème qui interdit les transitions de phase dans les mondes 1D et 2D. Selon Sheng, "ce théorème capture exactement ce que nous voyons dans nos nanotubes, ce qui constitue sûrement le meilleur exemple physique d'une dimensionnalité. En raison de l'effet thermique fort, ce qui a été observé n'est pas une transition pointue à 15K mais une transition douce où le comportement est dicté par une dimensionnalité."

Depuis la découverte des fullérènes, la supraconductivité a été réalisée dans les cristaux de métaux-dopé de C60 (Buckeyballs) entre 30 et 117K. Sheng dit : "le fait que les nanotubes purs de carbone peuvent supraconduire à 15K implique que doper peut augmenter la température de transition."

NOTE : La recherche récente de l'université de Pennsylvanie indique que les nanotubes de carbone peuvent également être le meilleur matériel thermoconductible découvert. De plus, dans une revue de physiques (26 mars 2002), Alexander Savin et l'appui de collègues ont offert un support à un théorème qui déclare que la loi de Fourier sur la conduction de la chaleur ne s'applique pas généralement aux systèmes unidimensionnels (comme les nanotubes), où la conductivité thermique peut être infinie.

4.10 Espoirs pour un métal Dopé Supraconducteur

Un nouveau record a été établi l'année dernière pour une température de transition de supraconducteur, 40 K, pour un composé entièrement métallique. Il y a maintenant l'espoir qu'un composé relatif, LiBC, pourrait fonctionner à une température élevée de 100 K, c'est à dire deux fois plus que pour le MgB₂.

Warren Pickett précise que les interactions qui sont l'essence de la supraconductivité, le regroupement des électrons provoqués par les interactions entre les électrons et les flexings concertés (phonons) dans le matériel, sont potentiellement deux fois plus fortes dans le LiBC que dans le MgB₂, particulièrement si des trous (les vacances momentanées laissées par les électrons partis) peuvent être injectés dans l'échantillon par "un processus" d'effet de champ.

C'est un procédé commun dans des transistors, où une électrode de surcharge des trous dans un canal entre les deux autres électrodes, de ce fait augmentant la conductivité dans cette région, induisant un état métallique et produisant la supraconductivité. Une installation d'effet de champ a aidé à amplifier la température supraconductrice de transition dans un cristal carbone-60 des molécules jusqu'à 117 K l'année dernière.



FIG. 4.3 – Eugene Podkletnov

4.11 Générateur De Pesanteur a Impulsion ?

La détection des forces anormales à proximité des supraconducteurs a haute-temperature dans des conditions de non-équilibre a stimulé une recherche expérimentale dans laquelle les paramètres operationnels de l'expérience ont été poussés aux valeurs plus extrêmes que celle utilisées dans des tentatives précédentes. Les résultats confirment l'existence d'une interaction physique inattendue.

Un appareil a été construit et examiné dans lequel le supraconducteur est soumis a des courants superieurs a 10^4 A, des potentiels extérieurs d'au moins 1 MV, un champ magnétique maximum de 1T, et une température minumum de 40 K. Afin de produire les courants exigés une technique à haute tension de décharge a été utilisés, des décharges provenant d'une électrode en céramique supraconductrice sont accompagnées de l'émission du rayonnement qui se propage en un faisceau focalisé sans atténuation apparente au travers de différents matériaux, et exerce une force repulsive courte sur de petits objets mobiles le long de l'axe de propagation. Dans la mesure de l'erreur (5 à 7%), l'impulsion est proportionnelle à la masse des objets et indépendante de leur composition. Elle ressemble donc à une impulsion de gravité.

Le phénomène observé semble être absolument nouveau et sans précédent dans la littérature. Il ne peut pas etre inclus dans le cadre de la relativité générale. Une théorie est proposé, qui combine une approche de pesanteur de quantum avec des fluctuations anormales de vide.

4.12 Supraconductivité dans les gènes

Toujours à la quête d'électronique de plus en plus petite, les scientifiques ont longtemps rêvé de constuire des circuits atomes par atomes. Mais trouver des molécules capables de conduire le courant électrique n'est pas chose facile. Alik Kasumov et ces collègues du Laboratoire de Physique des Solides de France ont prouvé que les molécules d'ADN agissent en tant que conducteurs ohmiques au-dessus de 1 K et qu'au-dessous de cette température elles peuvent supraconduire (la Science 2001).

À la suite de la découverte que les nanotubes de carbone peuvent agir en tant que fils électriques, Kasumov a montré il y a à deux ans que les feuilles de graphite d'atomes perdent leur résistance une fois reliées a un supraconducteur. Maintenant Kasumov a prouvé que cela vaut également pour l'ADN en reliant les molécules bicaténaires d'ADN aux électrodes supraconductrisent de rhénium

et de carbone $0,5 \mu\text{m}$ à part. En refroidissant les électrodes au-dessous de leurs températures supraconductrice de transition, les chercheurs ont observé la supraconductivité induite prétendue 'par proximité 'dans l'ADN.

La mise en évidence de la conductivité électrique dans les molécules d'ADN a été peu concluante jusqu'ici. Les expériences optiques ont prouvé qu'un transfert de charge peut être possible sur de telles molécules. Mais ces mesures étaient partagées : certains ont indiqué que l'ADN pourrait être un conducteur tandis que d'autres suggéraient que l'ADN soit un isolateur. Kasumov et ces collègues ont constaté qu'au-dessus de 1 K, la résistance par molécule est de moins de 100 Kohms, une figure qui change faiblement avec la température. Même aux températures très basses, les chercheurs ont constaté que les molécules d'ADN peuvent conduire ohmiquement sur des distances de quelques cent nanomètres.

Cependant, le mécanisme physique responsable de la conduction de ADN demeure peu clair et il est possible que les contacts agissent en tant que dopants forts des électrons ou des trous. Les chercheurs ajoutent que les mesures de conductivité pourraient aider des biologistes à rechercher des ordres particuliers des paires basses dans des molécules d'ADN.

Chapitre 5

La recherche de nouveaux matériaux

5.1 Synthèse et optimisation des cuprates

A l'intérieur de la grande famille des cuprates supraconducteurs, quelques 26 structures cristallographiquement différentes ont été identifiées à ce jour. Celles-ci comportent, outre les plans (CuO_2) conducteurs et supraconducteurs, une architecture variable d'ions assurant la cohésion structurale de l'ensemble, basée sur un petit nombre d'oxydes d'éléments tels que les alcalinoterreux (Ca, Sr, Ba), les lanthanides (Y et terres rares) ou les métaux lourds (Hg, Pb, Tl, Bi).

La découverte de matériaux avec une température critique élevée dans lesquels n'interviendraient plus de métaux toxiques (Tl, Hg, Pb...) reste un défi important. La découverte, en 1994 à Caen, d'oxycarbonates de cuivre ne comportant que du baryum et du cuivre avec une température critique de 110 K est très encourageante. En fait, de tels composés ne peuvent être synthétisés en raison de leur métastabilité que sous forme de couches minces par dépôt par ablation laser. Il apparaît clairement que de nombreux supraconducteurs métastables devraient encore pouvoir être synthétisés à l'avenir, soit sous forme de couches minces, soit encore à l'état massif par des méthodes chimiques. Les oxycarbonates ne sont pas les seuls matériaux potentiels. La possibilité récemment explorée pour ces structures d'accueillir d'autres anions complexes tels que les nitrates, phosphates, sulfates, renforce l'idée que le phénomène de supraconductivité dans ces structures est très robuste à des modifications chimiques et structurales importantes. La température critique n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. La densité de courant critique constitue aussi une limitation à l'utilisation de ces matériaux. L'augmentation de densité de courant critique par création de défauts colonnaires par bombardement par les ions lourds, observée pour la première fois à Caen dès 1988, a largement été reprise par la communauté internationale. En fait, la création de tels défauts par des moyens chimiques (création de défauts étendus non conducteurs dans une matrice supraconductrice) reste un défi majeur pour le chimiste du solide.

Afin d'optimiser les propriétés de ces matériaux, il est absolument nécessaire de mieux comprendre l'influence de la structure et de la liaison chimique (ex : rôle de la planéité des couches CuO_2 , de la liaison Cu-O apicale, de l'anisotropie de la structure etc...) sur les propriétés supraconductrices et notamment sur la Temperature critique. De la même façon, l'influence de la nature des défauts intrinsèques et de l'anisotropie structurale sur l'ancrage des vortex devra être précisée afin d'améliorer la densité de courant critique.

Dans cette optique, les études structurales complètes par diffraction (RX, neutrons, électrons), et par différentes techniques spectroscopiques (RMN, Raman, etc...) devront être conjuguées à l'étude des propriétés physiques de ces matériaux.

5.2 La mise en Forme

Dans cette deuxième étape, également incontournable, on cherche à définir les conditions optimum de réalisation :

- de céramiques texturées : différentes méthodes, MTG, MPMG etc... sous gradient de température ou sous gradient de champ magnétique, actuellement en, cours et supportées par la CEE, devront être explorées et affinées.
- de films minces par pulvérisation cathodique, ablation laser et méthodes ultravide d'évaporation (proche de la MBE), et MOCVD. On cherchera à déterminer les conditions d'épitaxie ou de quasi épitaxie, sur différents substrats, pour la réalisation de multicouches susceptibles d'être utilisées dans différents dispositifs tels que SQUID et jonctions Josephson.
- l'obtention de monocristaux adaptés aux mesures physiques d'exigences très variées (NMR, RX, transport, neutrons, anisotropie, etc...). Seul un savoir faire très spécialisé permet de progresser dans ces domaines : il est donc réservé à un petit nombre de laboratoires de chimie des solides.

5.2.1 Les autres familles supraconductrices

Finalement il ne faut pas perdre de vue, face à la grande famille des cuprates, qu'il existe d'autres avancées remarquables sur les matériaux supraconducteurs :

- Tout d'abord l'émergence de la **supraconductivité classique** étudiée en régime mésoscopique jusqu'à atteindre la mono-électronique : (Saclay, Grenoble).

Un exemple de question en suspens est la variation non monotone avec la température de la résistance à échelle mésoscopique d'un contact normal-supraconducteur. Une autre question non résolue concerne les manifestations de la supraconductivité dans les grains métalliques pour lesquels l'écartement entre niveaux d'énergie est de l'ordre du gap supraconducteur du matériau massif. L'effet Josephson dans les systèmes à blocage de Coulomb est un autre domaine où de nombreux progrès sont attendus. Le temps de cohérence quantique des circuits à une seule paire de Cooper devrait pouvoir être étudié. La transition supraconducteur-isolant dans les réseaux de petites jonctions Josephson est un phénomène prometteur mais encore mal compris.

- Les **supraconducteurs organiques**, découverts à Orsay en 1981, ont maintenant accumulé une très grande littérature mais occupent toujours une place à part dans la compréhension générale de la supraconductivité à basse dimensionnalité. Un problème tout juste abordé est de comprendre leurs liens éventuels avec les cuprates (Orsay, Toulouse).
- Les **phases de Chevrel** (Rennes, Alcatel)
- Les **fermions lourds** certains composés présentent deux transitions supraconductrices successives à très basse température. (Grenoble)
- Les **fullérènes dopés** (difficiles à synthétiser et à manipuler)

Bibliographie

- [1] Philippe MONOD.
MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS.
Ecole Normale Supérieure.
[http ://www.cnrs.fr/Chimie/Programmes/Materieux/~FTP/6/Materiauxsuprac.pdf](http://www.cnrs.fr/Chimie/Programmes/Materieux/~FTP/6/Materiauxsuprac.pdf).
- [2] Superconductor information for the beginner.
[http ://superconductors.org](http://superconductors.org).
- [3] Histoire des Supraconducteurs.
[http ://www.norja.net/saviezvousque/html/histoire_des_supraconducteurs.html](http://www.norja.net/saviezvousque/html/histoire_des_supraconducteurs.html)