

65348

50376
1991
174

N° d'ordre: 783

50376
1991
174

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES ARTOIS**

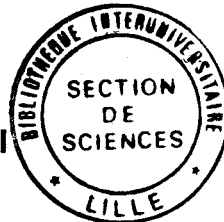
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES

Spécialité: Sciences des matériaux

par

Khalid ELBOUSSIRI



sur

**ETUDES EXPERIMENTALES PAR MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET MODELE
PHENOMENOLOGIQUE DES COMPOSES
SUPRACONDUCTEURS A BASE DE BISMUTH**

soutenue le 26 Septembre 1991 devant la commission d' examen

Membres du Jury :

J.C TOLEDANO	Ingénieur en Chef au C.N.E.T à Bagneux	Président Rapporteur
J. THIBAUT	Directeur de recherche (C.N.R.S) à Grenoble	Rapporteur
C. ROUCAU	Directeur de recherche (C.N.R.S) à Toulouse	Examineur
P. TOLEDANO	Professeur à l'Université d'Amiens	Examineur
J. LEFEBVRE	Professeur à l'Université de Lille	Examineur
M. CLIN	Maître de Conférences à l'Université d'Amiens	Examineur

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PROLEGOMENES	3
CHAPITRE 1	10
STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES DES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE	
1.1- PROPRIETES STRUCTURALES DES FAMILLES DE MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE	10
1.1.1- Famille $La_{2-x}A_xCuO_{4-y}$ (A=Ba,Sr,Ca)	14
1.1.2- Famille $ReBa_2Cu_3O_{7-y}$	17
1.1.3- Famille $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$	22
1.1.4- Famille $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{m+2n+4}$	24
Tableau récapitulatif	27
1.2- PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES DES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUES	28
REFERENCES	34
CHAPITRE 2	38
QUELQUES DONNEES STRUCTURALES RELATIVES AUX COMPOSES DE LA FAMILLE Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O	
2.1- DONNEES CRISTALLOLOGRAPHIQUES	39
2.1.1- Structures-Positions atomiques-Distances interatomiques	39
2.1.2- Modèle structuraux	41
2.2- RESULTATS CONCERNANT LA MODULATION	50
2.3- DISCUSSION	56
REFERENCES	65

<u>CHAPITRE 3</u>	70
ETUDE EXPERIMENTALE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DES PARAMETRES DE MODULATION DES COMPOSES $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	
3.1 INTRODUCTION	70
3.2- METHODES EXPERIMENTALES POUR L'ELABORATION DES COMPOSES Bi-Sr-Ca-Cu-O.	71
3.3- PREPARATION DES ECHANTILLONS	72
*Les céramiques	72
*Les monocristaux	74
*Les couches minces	75
3.4- ETUDE DE LA FAMILLE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE	76
3.4.1- Methode de préparation des échantillons	76
3.4.2- Observations au microscope électronique à balayage	77
3.4.3- Observations au microscope électronique en transmission	77
3.5- RESULTATS ET DISCUSSION	83
3.5.1- Résultats concernant la phase (2201)	90
3.5.2- Résultats concernant la composition n=7	93
3.6- CONCLUSION	98
REFERENCES	103

<u>CHAPITRE 4</u>	104
ETUDE DES DISCOMMENSURATIONS DANS LES COMPOSES AU BISMUTH	
4.1 SYSTEMES INCOMMENSURABLES (RAPPELS)	105
4.1.1 Définitions	105
4.1.2 Mise en évidence par M.E des discommensurations	107

4.2 RÉSULTATS EXPERIMENTAUX	108
4.2.1 Présentation des échantillons	108
4.2.2 Microscopie électronique	109
4.2.3 Etude des discommensurations	110
4.2.3.1 Détermination des DCs	110
4.2.3.2 Mise en évidence par M.E.H.R des DCs	111
4.2.3.3 Observation et caractérisation quantitative des DCs	114
-Etude de (2201)	116
-Etude de (2223) avec plomb	117
-Etude de (2223) (mod. type Pb)	120
4.2.3.4 Conclusion	122
REFERENCES	124

CHAPITRE 5

M.E.H.R ET SIMULATION DES PHASES MODULEES DES COMPOSES (2212) ET (2223)

5.1-ETUDE SUR CERAMIQUE	127
5.2-METHODE DE PREPARATION POUR L'AMINCISSEMENT DES COUCHES MINCES	129
5.2.1-Collage	
5.2.2-Découpage scie diamant	
5.2.3-Pollissage mécanique	
5.2.4-Amincissement par bombardement ionique	
5.3-RESULTATS EN DIFFRACTION ELECTRONIQUE SUR COUCHES MINCES	131
5.3.1-PHASE (2212) (SANS PLOMB)	
5.3.2-PHASE (2223) (AVEC PLOMB)	
5.4-RESULTATS DE M.E.H.R	134
5.4.1-MODULATION TYPE BISMUTH (PHASE 2212)	
5.4.2-MODULATION TYPE PLOMB (PHASE 2223)	

5.5-SIMULATION DES IMAGES DE M.E.H.R	138
5.5.1-MODULATION TYPE BISMUTH (2212)	138
5.5.2-MODULATION TYPE PLOMB (2223)	140
5.6-DISCUSSION	144
REFERENCES	152
CHAPITRE 6	153
MODELE PHENOMENOLOGIQUE DES COMPOSES SUPRACONDUCTEURS A BASE DE BISMUTH	
6.1 INTRODUCTION	153
6.2 Description de la famille mère: les pérovskites	154
6.2.1 Pérovskites ordonnées	154
6.2.2 Pérovskites désordonnées	156
6.2.3 Transition ordre-désordre	158
6.3 Application à la famille supraconductrice $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$	161
6.4 Les oxydes de bismuth supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$	166
6.4.1 Phase (2201)	166
6.4.2 Phase (2212), (2223) et généralisation	168
6.5 Approche phénoménologique pour la description de la structure Bi-Sr-Ca-Cu-O	174
6.6 CONCLUSION	183
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	185

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire des transitions de phases, U.F.R. des sciences fondamentales et appliquées de l'Université de Picardie d'Amiens.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur P. TOLEDANO, Directeur du laboratoire des transitions de phases et Professeur à l'Université de Picardie pour m'avoir proposé ce sujet et l'aide qu'il m'a toujours témoigné dans l'élaboration de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur M. CLIN, Maître de conférence à l'Université de Picardie, pour l'attention permanente et la motivation constante dont il a fait preuve à mon égard.

Je tiens à remercier Monsieur J.C. TOLEDANO, Ingénieur en chef au C.N.E.T à Bagneux, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse et de nous avoir fourni les échantillons sans lesquels ce travail n'aurait pas pu être réalisé. Je suis particulièrement honoré de sa présence.

Je remercie Madame J. THIBAUT, Directeur de recherche (C.N.R.S) à Grenoble, pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur et pour sa participation à ce jury.

Que Monsieur C. ROUCAU, Directeur de recherche (C.N.R.S) à Toulouse et Monsieur J. LEFEBVRE, Professeur à l'Université des sciences et techniques de Lille, trouvent ici l'expression de mon estime pour leur participation au jury.

Je tiens à remercier Monsieur J. Schneck du C.N.E.T Bagneux avec pour les discussions fructueuses que nous avons eu dans le cadre de notre collaboration.

Je tiens à exprimer ma sympathie à tous les membres du laboratoire pour leurs amitiés et leurs conseils.

Ma pensée se porte enfin vers ma famille qui m'a beaucoup aidé pendant toutes mes études.

RESUME

Le travail présenté dans cette thèse consiste en une étude expérimentale essentiellement par microscopie électronique en transmission des différentes phases supraconductrices présentes dans les composés appartenant à la famille des cuprates de bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.

Les observations de microscopie électronique à haute résolution ont permis de mettre en évidence les différentes modulations incommensurables réalisées dans ces composés. Un modèle de structure est proposé et a permis d'obtenir des images simulées compatibles avec les observations. D'autre part, les observations de microscopie électronique en moyenne résolution sur ces composés, combinées avec les résultats de diffraction électronique, ont montré l'existence d'un régime multisoliton associé à des phases de Lock-in latentes de paramètres compris entre $4b$ et $10b$. Enfin, une description des différentes phases de ces composés en terme de surstructures dérivées de structure pérovskite désordonnée est exposée.

MOTS CLES

Supraconductivité à haute T_c

Microscopie électronique

Composés au bismuth

Discommensuration

Modèle de structure

ABSTRACT

The main part of this thesis is devoted to an experimental study by transmission electron microscopy of the different phases of the superconducting bismuth cuprates $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.

In high resolution electron microscopy, the two types of incommensurate modulation realized in these compounds have been observed. A model of structure has been proposed from which the simulated images obtained are consistent with observations.

The medium resolution images correlated with the electron diffraction data have revealed existence of a multisoliton regime with latent lock in phases of commensurate periods between $4b$ and $10b$.

At last, a description of different phases of these compounds as a result of superstructures from a disordered perovskite type structure is proposed.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'objet de ce travail a été de contribuer à l'étude expérimentale par microscopie électronique en transmission des différentes phases supraconductrices présentes dans les composés appartenant à la famille des cuprates de bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.

Cette étude a permis de préciser certaines particularités des modulations incommensurables réalisées dans ces composés.

Le premier chapitre de ce document est consacré à une étude structurale et physique spécifique aux matériaux supraconducteurs à haute température critique.

Le deuxième chapitre regroupe les données structurales relatives aux composés de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ et les résultats concernant les modulations présentes dans ces composés.

Dans le troisième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux par diffraction électronique obtenus sur cette famille, afin de déterminer les paramètres de modulation.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des discommensurations dans les composés au bismuth.

Dans le chapitre 5, nous présentons nos résultats en M.E.H.R et simulation obtenus sur deux couches minces contenant respectivement les phases (2212) et (2223). Ce chapitre présente une description et une analyse détaillées des modulations présentes dans cette famille.

Enfin, le sixième et dernier chapitre est consacré à une description des différentes phases de ces composés en terme de surstructures dérivées de structure pérovskite désordonnées.

PROLEGOMENES

PROLEGOMENES

En 1911, le physicien hollandais Kammerlingh Onnes met en évidence le phénomène de supraconductivité dans le mercure (1), en constatant que cet élément passe brutalement à une température dite critique ($T_c=4,3K$) dans un état où il n'offre plus aucune résistance au passage du courant électrique. Après cette découverte, la supraconductivité à des températures critiques plus élevées fut observée dans d'autres métaux et des composés intermétalliques. Toutefois, les températures critiques obtenues restent relativement basses, puisqu'en 1973 elle était de 23,3K dans un alliage de niobium et de germanium (Nb_3Ge_2), découvert par J.R Cavalier (2) comme le montre la figure 1.

D'autre part, avec cet alliage la limite supérieure des températures critiques semblait avoir été atteinte puisque Mc Millan (3) avait montré, moyennant certaines hypothèses, que dans le cadre du modèle théorique développé par Bardeen Cooper et Schriffer en 1957 (4) il semblait difficilement possible d'obtenir la supraconductivité au dessus de 25K.

Toutefois si nous examinons la figure 1, nous constatons une augmentation très rapide et très spectaculaire des températures critiques à partir de 1986.

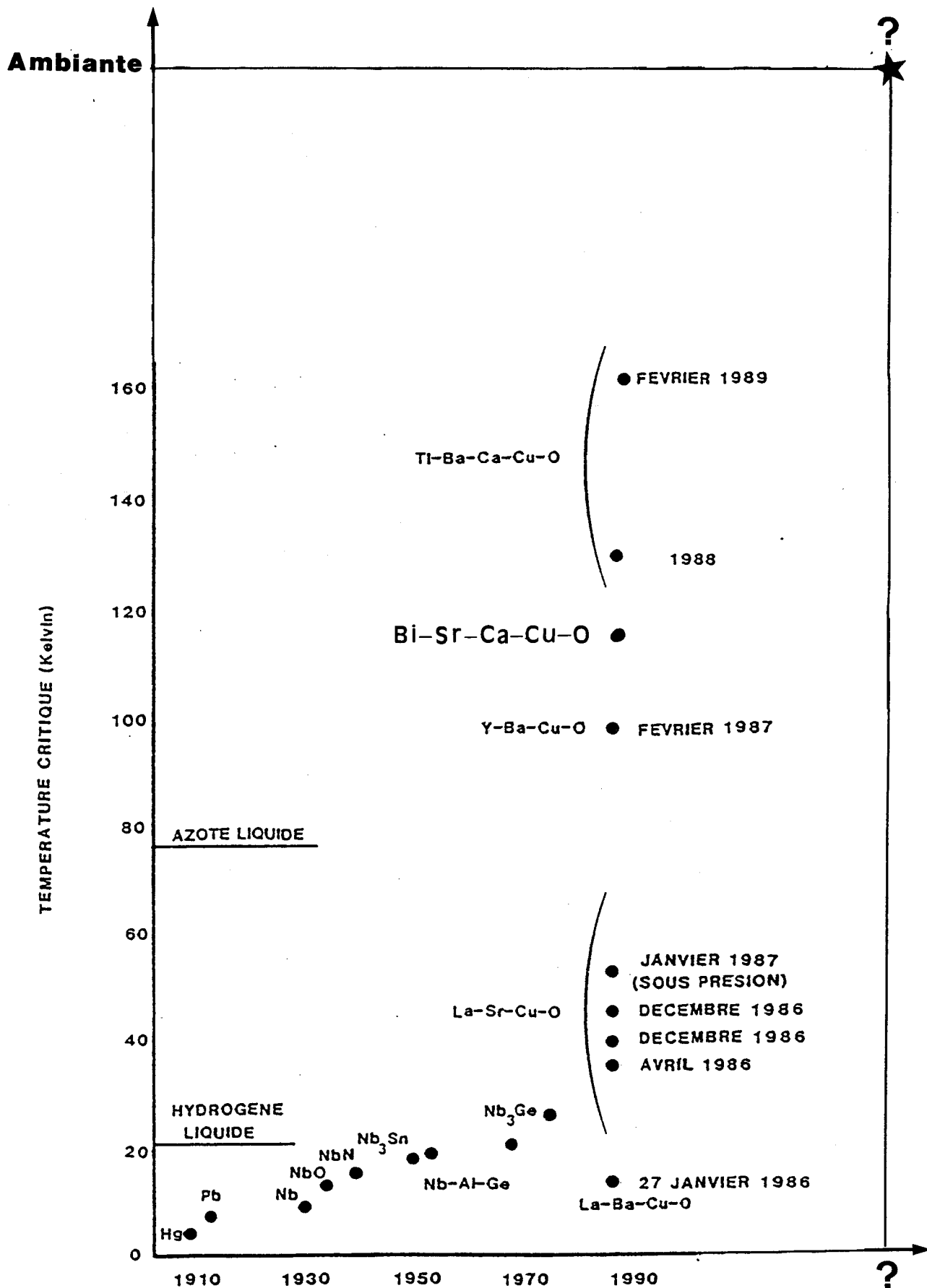


Figure 1. Evolution des températures critiques à travers le temps

En effet, en 1986, après un long sommeil, la supraconductivité fut remarquablement relancée par la découverte de J.G Bednorz et K.A Müller des laboratoires IBM à Zurich (5) dans un composé minéral à base de lanthane, baryum, cuivre et oxygène de formule $(\text{Ba}_x \text{La}_{5-x} \text{Cu}_5 \text{O}_{5(3-y)})_{x=1}$ et $0.75 > y > 0$ où l'indice x représente dans cette formule la proportion de baryum en substitution et l'indice y , l'écart à la stoechiométrie. Ce matériau est dérivé du composé stoechiométrique initialement synthétisé par B. Raveau et C.Michel (6). En synthétisant cet oxyde par une autre méthode, J.G Bednorz et K.A Muller ont découvert une nouvelle phase supraconductrice à 35K dans le système $(\text{Ba}_x \text{La}_{2-x} \text{Cu} \text{O}_{4-y})$. La barrière des 30K était franchie et la limite théorique calculée par Mc Millan ne semblait pas devoir s'appliquer à ces nouveaux matériaux, ce qui a permis l'ouverture d'une nouvelle voie de recherche de matériaux supraconducteurs dits << à haute T_c >>. Plusieurs travaux de recherche dans le monde ont été réalisés afin d'améliorer les performances du composé supraconducteur de départ, principalement par le biais des substitutions: en particulier du baryum par le strontium ou le calcium $(\text{La}_{2-x} \text{M}_x \text{Cu} \text{O}_{4-y})$ où $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Na}$) qui donnent des températures critiques allant jusqu' à 40K.

D'autre part, il a été montré que l' application de fortes pressions peut faire augmenter T_c jusqu' à 50K dans le système La- Sr- Cu- O, d'où l'idée de simuler une pression extérieure par le biais d'une "pression chimique", en remplaçant certains éléments chimiques de ces supraconducteurs par des éléments de la même colonne du tableau périodique, mais de rayon ionique plus petit.

Ainsi, en février 1987 M.K Wu et C.W Chu (7), en remplaçant le lanthane par une terre rare de plus petite dimension, remarquèrent l' apparition d' un nouveau composé supraconducteur à $T_c = 92\text{K}$ identifié

chimiquement par $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Enfin la barrière de la température de l'azote liquide (77K) venait d'être franchie.

La structure de $\text{Y Ba}_2 \text{ Cu}_3 \text{ O}_{7-y}$ fut déterminée par Y. Le Page (1987) (8).

D'autres composés minéraux supraconducteurs furent découverts, ainsi en octobre 1987 le composé $\text{Bi}_2 \text{ Sr}_2 \text{ Cu O}_6$ (9) ($T_C=10-20\text{K}$) puis deux autres composés avec des températures critiques plus élevées (85K et 110K dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O) (10). Ces trois composés font partis d'une même famille de formule chimique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6}$.

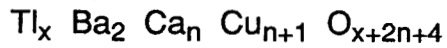
Le tableau ci-dessous présente les différentes phases de cette famille ainsi que leurs températures critiques respectives.



n=0	Phase (2201)	$\text{Bi}_2 \text{ Sr}_2 \text{ Cu O}_6$	$T_C=25\text{K}$
n=1	Phase (2212)	$\text{Bi}_2 \text{ Sr}_2 \text{ Ca Cu}_2 \text{ O}_8$	$T_C=85\text{K}$
n=2	Phase (2223)	$\text{Bi}_2 \text{ Sr}_2 \text{ Ca}_2\text{Cu}_3 \text{ O}_{10}$	$T_C=110\text{K}$

C'est cette famille de matériau à laquelle nous nous sommes intéressés, et qui constitue le sujet de cette thèse.

Une nouvelle famille, proche de la précédente, fut découverte par Sheng et al (11) dans le système $\text{Ti}_x \text{ Ba}_2 \text{ Ca}_n \text{ Cu}_{n+1} \text{ O}_{x+2n+4}$, qui présente plusieurs phases supraconductrices. Le tableau ci-dessous donne les différentes formules chimiques avec leurs températures critiques respectives



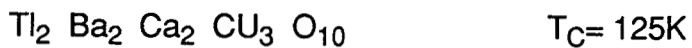
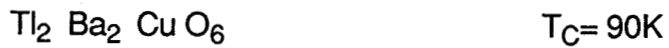
$$x=1 \quad n=1,2$$

$$x=2 \quad n=0,1,2,3$$

$$x=1$$



$$x=2$$



L'esprit de compétition a permis aux chercheurs d'identifier d'autres oxydes supraconducteurs (K.Y Von) (1989) (12).

Par exemple:



3- Qu'est-ce qu'un matériau supraconducteur ?

Il existe trois caractéristiques par lesquelles se manifeste le phénomène de la supraconductivité.

a- La résistance électrique s'annule :

Lorsque l'on refroidit suffisamment certains matériaux, la résistivité électrique disparaît à une certaine température, dite température critique : T_C . Cette transition du second ordre ne s'accompagne d'aucune modification au niveau de la structure : c'est une transition isostructurale.

b- Effet Meissner :

Lorsqu'on plonge un matériau supraconducteur (refroidi en-dessous de sa T_C) dans un champ magnétique faible, ce champ est totalement expulsé. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Meissner. Ceci est dû au fait qu'il y a création de courants surfaciques, qui induisent un champ magnétique s'opposant au champ extérieur: le matériau devient diamagnétique parfait.

Remarque: Il existe deux types de supraconducteurs:

-Supraconducteur type 1: L'effet Meissner est total

-Supraconducteur type 2: L'effet Meissner est total jusqu'au H_{c1} (état supraconducteur), partiel entre H_{c1} et H_{c2} (état mixte)

c- La chaleur spécifique :

La chaleur spécifique d'un matériau supraconducteur, présente une discontinuité à T_c et décroît ensuite pour tendre vers 0 quand T tend vers 0 comme $\exp(-\Delta/kBT)$, et caractérise l'existence d'un gap Δ séparant l'énergie de l'état fondamental du premier état excité.

Le saut de la chaleur spécifique à T_c est caractéristique d'une transition du deuxième ordre, qui résulte de la condensation des électrons supraconducteurs dans un état unique.

Une théorie microscopique de la supraconductivité a été élaborée en 1957 par J.Bardeen L.N.Cooper et J.R.Schrieffer (BCS)(4), qui ont montré que la mise en ordre électronique responsable de la supraconductivité pouvait être interprétée par l'existence d'une interaction attractive entre électrons, dont les états sont proches de la surface de Fermi, par l'intermédiaire d'un échange de phonons virtuels entre ces électrons. Cette interaction attractive conduit à la formation de paires d'électrons (paires de Cooper), dont la condensation dans un même état fondamental explique le caractère quantique macroscopique de l'électrodynamique des supraconducteurs.

La théorie BCS modifiée par Mac Millan a permis d'obtenir une forme analytique pour la température critique T_c , et a conduit à prédire une température critique maximum de 30K.

La théorie BCS a due être revue sous trois aspects différente pour rendre compte des T_c observées dans les matériaux supraconducteurs :

- * Tenir compte de la bidimensionalité et les singularités du spectre électronique normal.
- * Modifier le mécanisme d'interaction effectif électron-électron.
- * Modifier la nature de l'ordre supraconducteur.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1

STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES DES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE

1.1 PROPRIETES STRUCTURALES DES FAMILLES DE MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE

Dans ce chapitre, nous décrivons les structures des nouveaux matériaux supraconducteurs, et indiquons leurs caractéristiques spécifiques.

Tous les matériaux supraconducteurs à haute température critiques connus à ce jour ont des structures "apparentées" aux pérovskites. Initialement la pérovskite désigne le titanate de calcium (CaTiO_3), aujourd'hui ce terme s'applique à de nombreux composés dont la structure cristallographique dérive de celle du titanate de calcium. La structure du titanate de calcium du type ABX_3 , où A et B désignent des cations métalliques, et X un anion non métallique tel que l'oxygène mais

aussi des halogènes (le fluore, le brome et le chlore), peut se représenter comme des empilements alternés de plans BX_2 et AX , les cations A et B occupent respectivement le centre et les sommets d'un cube. Les anions X entourant les sites B occupés par les cations les plus petits forment des octaèdres, et la structure peut également être décrite comme un arrangement de polyèdres octaédriques liés par leurs sommets, et centrés sur les sommet d'un cube, les cations en site A occupent l'espace libre situé entre ces octaèdres (Figure 6). La structure que nous venons de décrire, pour laquelle les deux cations occupent des sites différents, est la structure pérovskite idéale, qui est réalisée à haute température dans le titanate de calcium, le groupe de symétrie est cubique $Pm3m$, les ions A,B,X y occupent respectivement les positions $1b:(1/21/21/2)$, $1a:(000)$ et $3d:(1/200);(01/20);(001/2)$. Toutefois, les composés de la famille des pérovskites ABX_3 ne présentent pas tous cette structure dite idéale, en effet, la répartition des cations dans les sites A et B dépend de la taille. Ainsi dans le composé Ca_3UO_6 , les sites B sont occupés par des ions calcium et uranium, dont le résultat est une déformation de la structure cubique de base. Dans le composé $(Mg,Fe)SiO_3$ ce sont les ions magnésium et les ions fer qui se partagent les sites A, et déforment l'édifice cristallin en provoquant une désorientation des octaèdres d'oxygène. Dans d'autre composés, comme par exemple $BaBiO_3$ bien que les sites A et B soient occupés respectivement par les ions barium et bismuth, les cations du sites B présentent deux états de valences distincts (Bi^{3+} et Bi^{5+}), entraînant un désordre de l'état électronique des atomes de bismuth, les pérovskites de ce type sont dites à valence mixte. Cette famille de matériaux montre une grande variété de structure, grâce à la remarquable aptitude de l'édifice cristallin à s'adapter aux modifications dues à l'insertion de

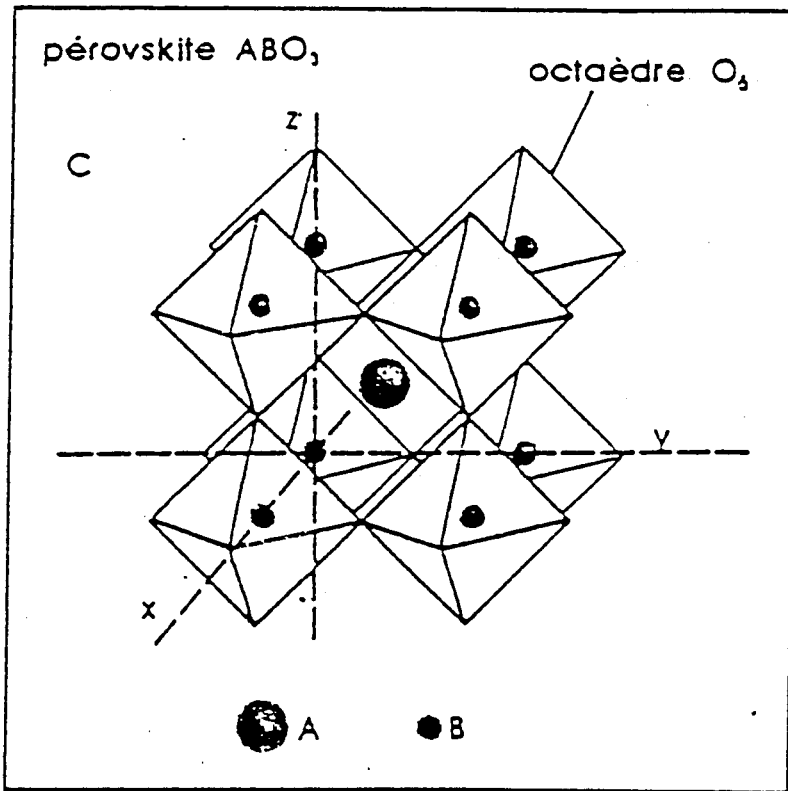


Figure 6. Structure pérovskite (13)

différents types d'atome, ou au contraire à l'existence de lacunes, et présente des propriétés physiques très variées puisqu'il existe des semiconducteurs comme BaBiO_3 , des conducteurs tel BaPbO_3 et enfin ces nouveaux composés supraconducteurs. On peut remarquer que tous les supraconducteurs à haute température critique présentent des structures déficitaires en oxygène, et se répartissent au sein de quatre familles de matériaux qui sont:

1.1.1- La famille $\text{La}_{2-x} \text{A}_x \text{Cu O}_{4-y}$ (A= Ba, Sr, Ca)

1.1.2- La famille $\text{Re Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-y}$ (Re=Y ou lanthanide sauf Pr, Pm et Tb) .

1.1.3- La famille $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+4}$

1.1.4- La famille $\text{Tl}_m \text{Ba}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{m+2n+4}$.

1.1.1- Famille $\text{La}_{2-x} \text{A}_x \text{Cu O}_{4-y}$ (A=Ba, Sr, Ca)

Pour cette famille, nous avons jugé utile de présenter sa structure pour A= Ba car elle fut l'origine de "l'explosion" des supraconducteurs à haute T_c comme nous l'avons signalé plus haut.

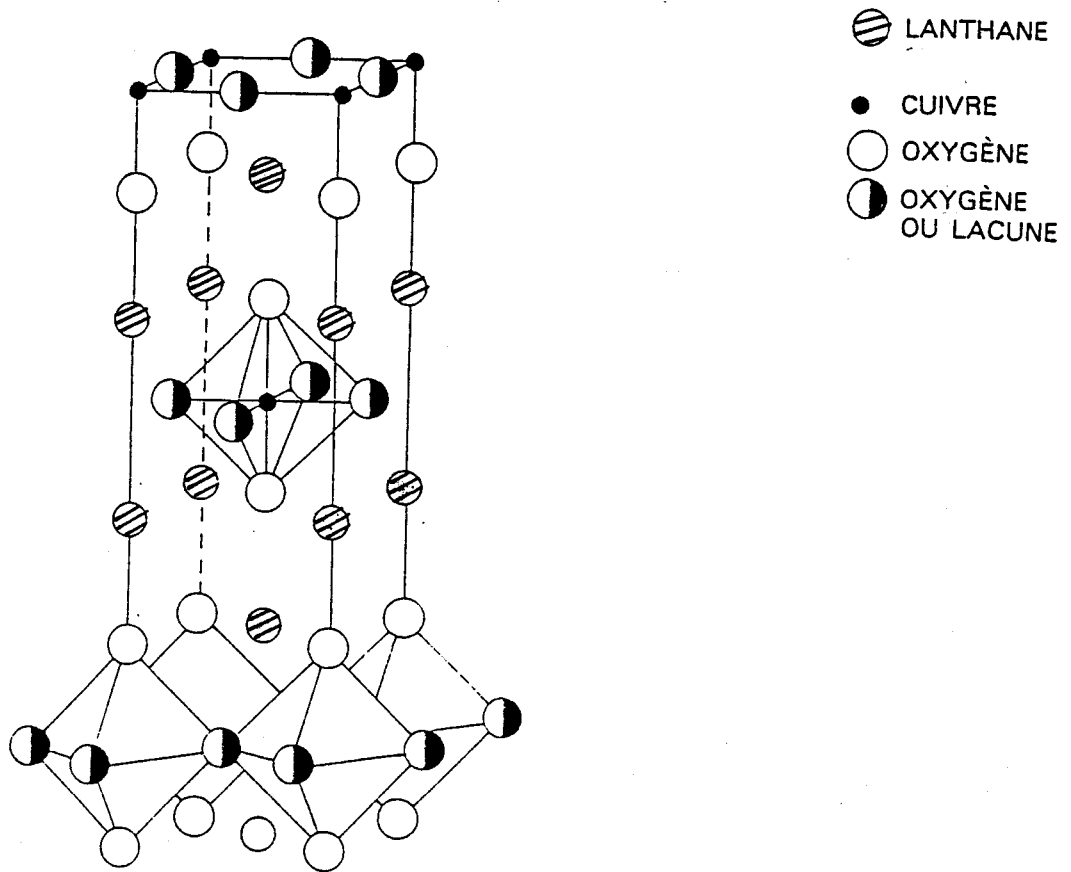


Figure 7. Structure de $\text{La}_{2-x} \text{A}_x \text{Cu O}_{4-x/2+\delta}$ où A=Ba.
x désigne la proportion de baryum remplaçant le lanthane et
 $Y=x/2+\delta$ la quantité de lacunes d'oxygène. (Ref.13)

Cette famille de pérovskite est du type K_2NiF_4 . Sa structure ressemble à celle du composé La_2CuO_{4-y} . Elle est constituée d'octaèdres d'oxygène au centre desquels se trouve l'atome de cuivre. Ce composé déficitaire en oxygène présente des lacunes d'oxygène dans les plans CuO perpendiculaires au grand axe de la maille (Figure.7). Les couches (La, Ba) O non déficientes en oxygène forment un réseau de type NaCl (un réseau cubique, où les atomes de chlore et de Na alternent régulièrement dans les trois directions de l'espace).

La température critique maximale n'excède pas 40K (voir figure.8) (15), celle-ci est obtenue pour A= Sr avec $x=0.10$.

La structure est tétragonale à température ambiante de groupe d'espace $I4/mmm$ puis devient orthorhombique à basse température. Les paramètres de maille pour la structure quadratique sont : $a=b=3.77 \text{ \AA}$

$$c=13.23 \text{ \AA}$$

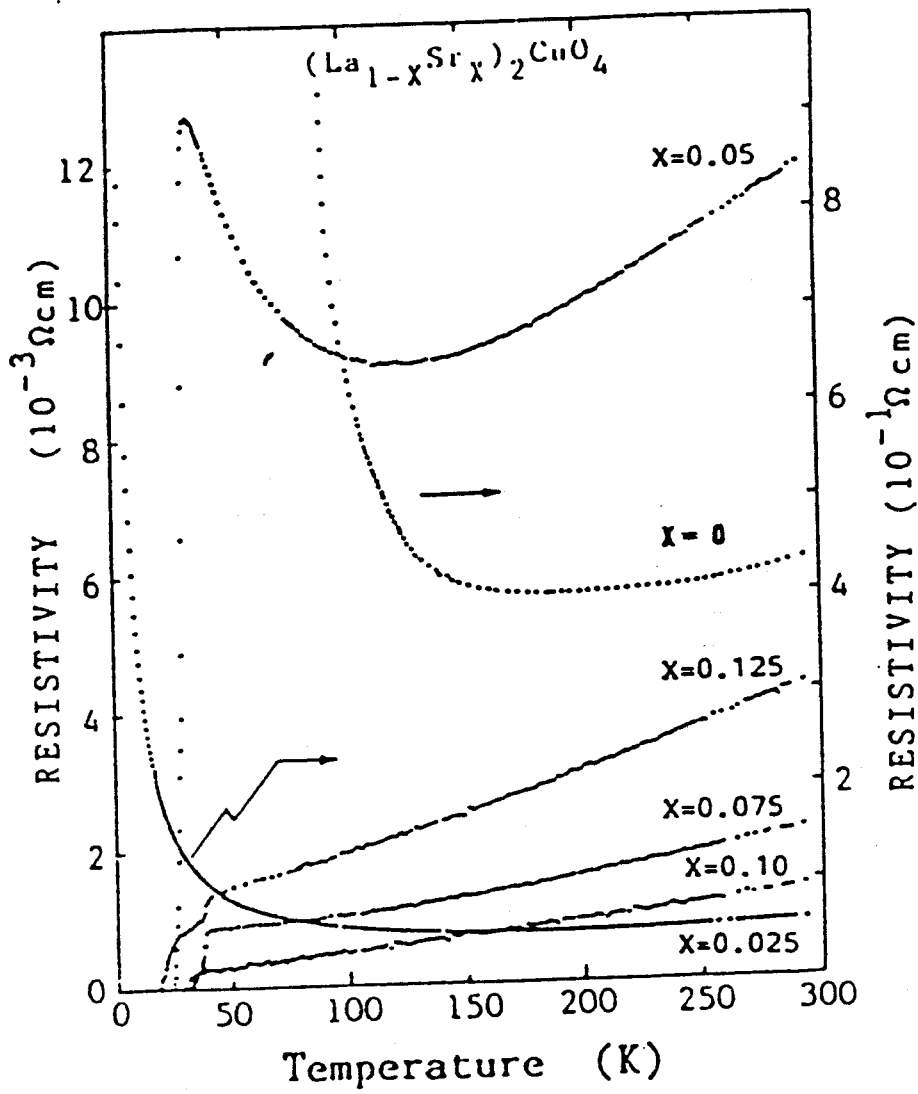


Figure 8. Courbes de resistivité en fonction de la temperature de $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$. (15)

1.1.2- Famille $\text{Re Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-y}$

Nous allons présenter pour cette famille la structure du composé le plus étudié, avec $\text{Re} = \text{Y}$ soit $\text{Y Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-y}$.

C' est une structure qui dérive de la structure pérovskite déficiente en oxygène et présente une phase supraconductrice à $T_c = 92\text{K}$.

La structure est composée de deux plans CuO_2 séparés par une couche d'atomes d'yttrium, complètement dépourvus d'oxygène (Figure.9).

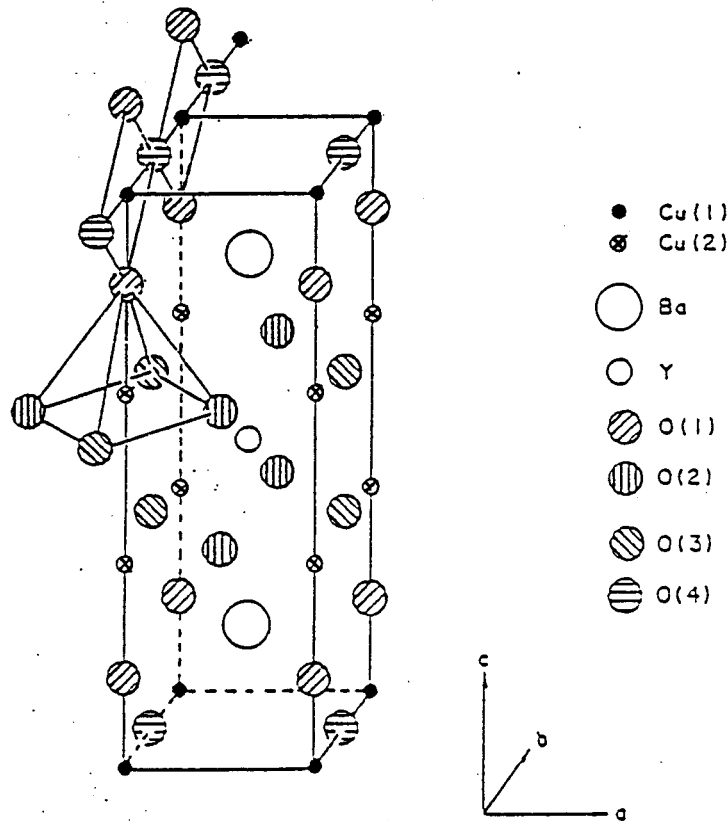


Figure.9 Structure de $\text{Y Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$ (Ref.16)

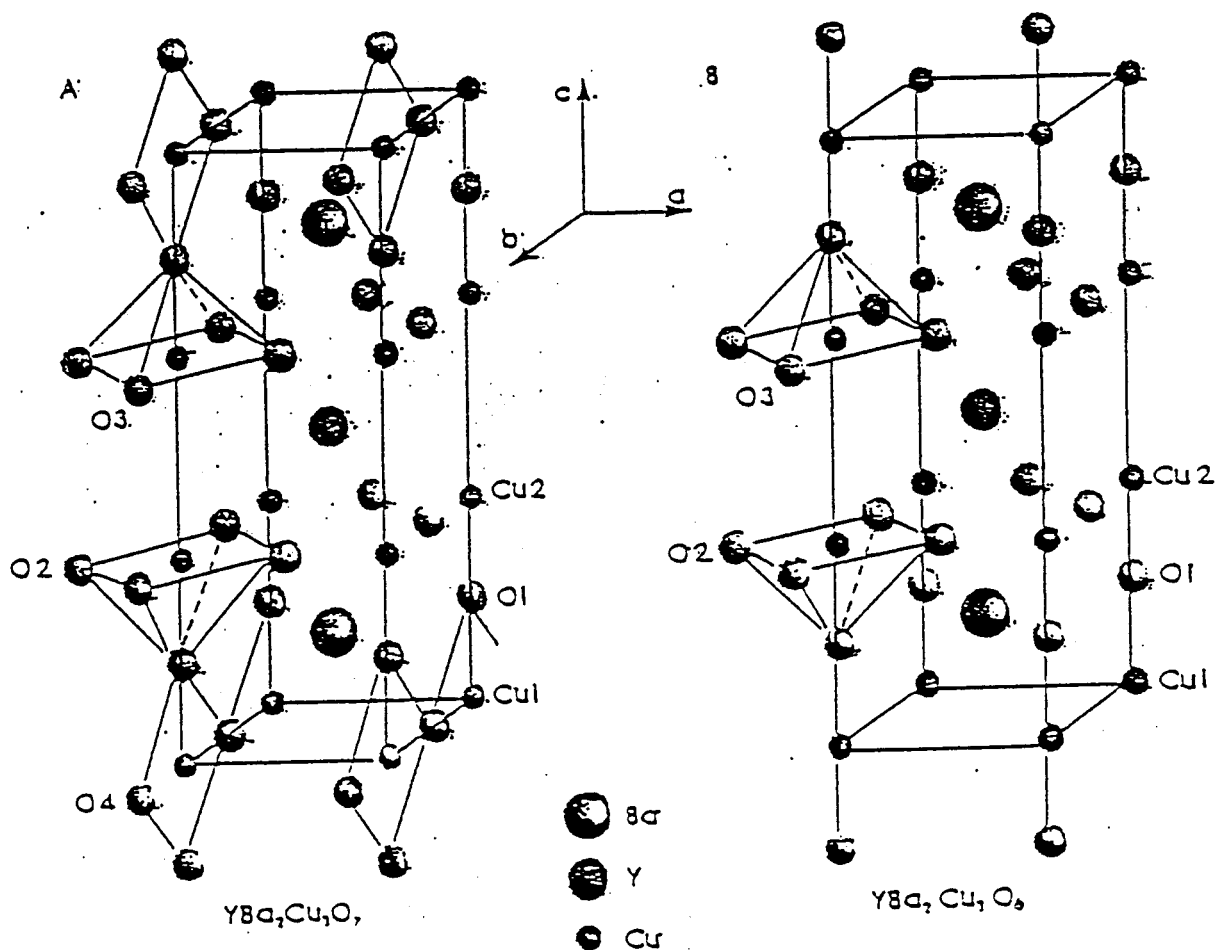


Figure.10 Structures $YBa_2Cu_3O_7$ et $YBa_2Cu_3O_6$ (Ref.13)

La maille est bordée par deux plans CuO séparés du reste de la structure par une couche BaO. Les ions cuivre se trouvent dans deux positions non équivalentes: le cuivre Cu(1) en coordination 4 entourée de quatre ions oxygène (deux suivant l'axe b et deux autres suivant l'axe

c) et le cuivre Cu(2) en coordinence 5 entouré de cinq ions oxygène (quatre liaisons dans le plan (a,b) et une autre selon l'axe c formant ainsi un pentaèdre irrégulier.) . Les lacunes d'oxygène apparaissent le long des chaînes CuO dans la direction b de la figure 9. La structure de ce composé se situe entre deux "structures limites" qui sont celles des composés $Y Ba_2 Cu_3 O_7$ et $YBa_2Cu_3 O_6$ (Figure.10). Le domaine d'existence de la phase supraconductrice est compris entre les compositions correspondant à $0 \leq y \leq 0.6$. Notons que la température critique diminue lorsque y augmente (Figure.11). Le composé stoechiométrique $Y Ba_2 Cu_3 O_7$ cristallise dans le système orthorhombique. Le groupe d'espace est Pmmm et les paramètres de la maille sont :

$$a = 3.82 \text{ \AA}$$

$$b = 3.89 \text{ \AA}$$

$$c = 11.68 \text{ \AA}$$

Lorsque y augmente, le nombre de lacunes croît et les atomes de Cu(1) voient leur coordinence passer de 4 à 2 pour atteindre la phase limite $Y Ba_2 Cu_3 O_6$ (voir figure 10) .

Il est important de remarquer que la substitution de l'Yttrium par différentes terres rares n'influe ni sur la T_c (figure 12) (18) ni sur la structure cristalline, seules les valeurs des paramètres de maille a, b, c changent (figure 13) (18).

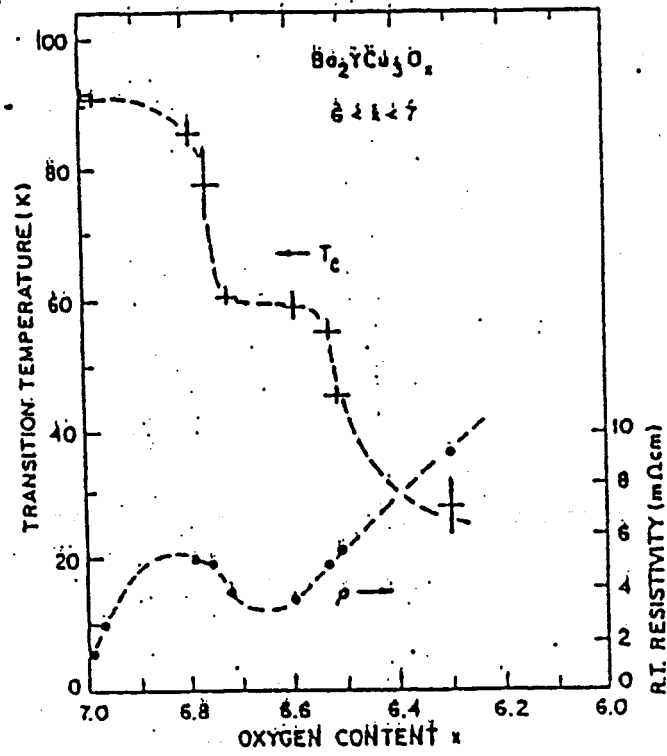


Figure.11 Variation de T_c en fonction de la stoechiométrie en oxygène. (Ref.17)

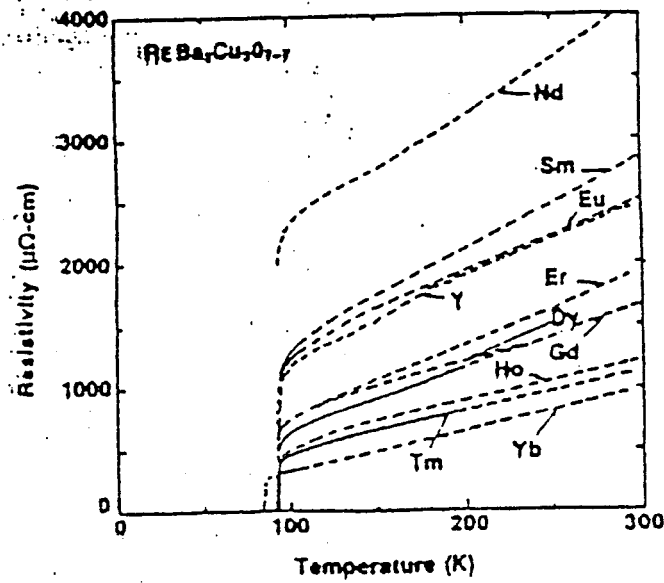


Figure 12 Résistivité en fonction de la température pour Re=Terres rares. (Ref.18)

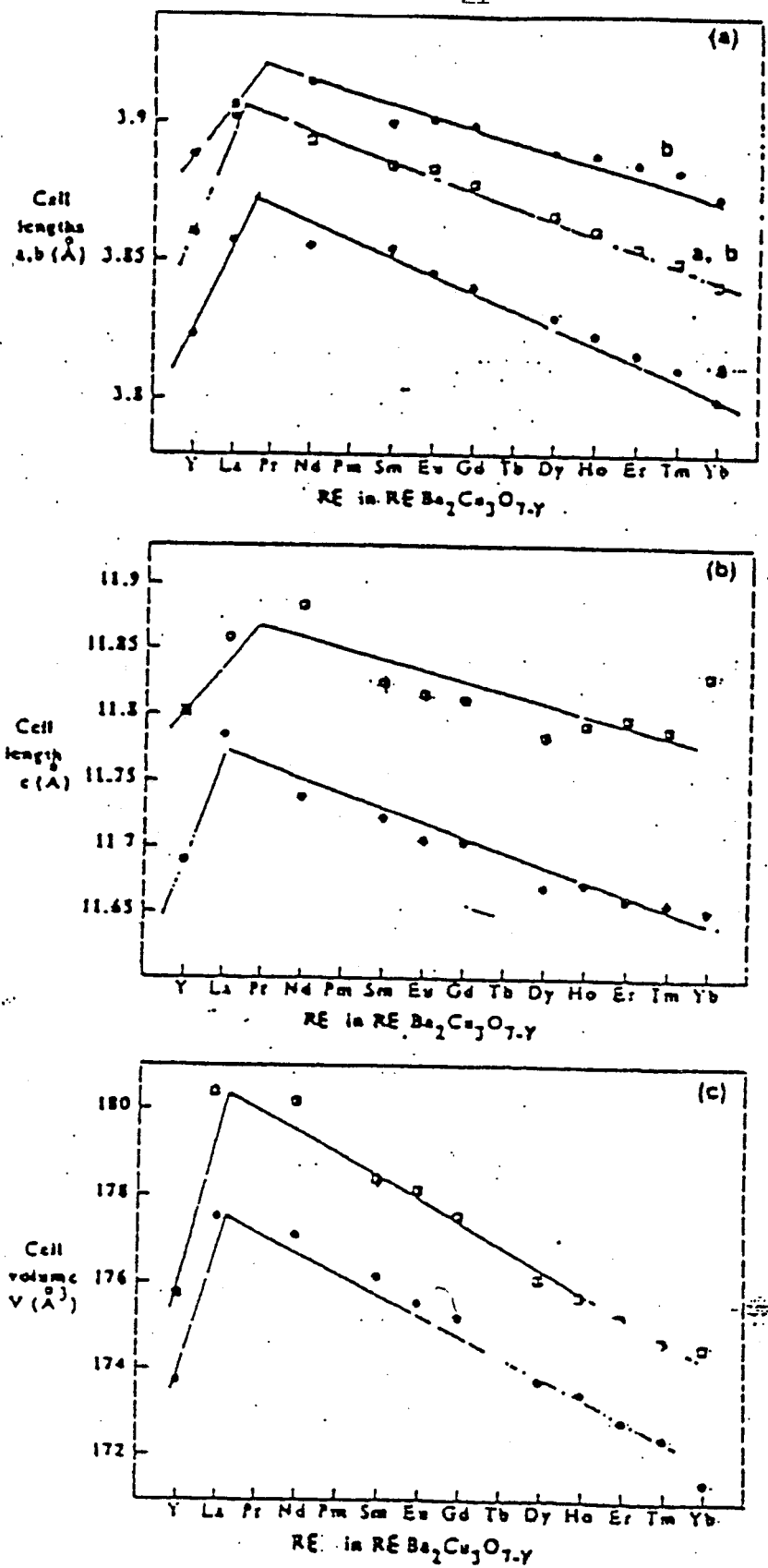


Figure.13 Variation des paramètres de maille pour Re=Différentes terre rares (Ref.18)

1.1.3- FAMILLE $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_x$

Cette famille de matériaux, dont l'étude constitue le sujet de cette thèse sera présentée en détail, en particulier la structure dans le chapitre 2. Nous pouvons toutefois indiquer que ce matériau présente quatre phases supraconductrices correspondent à ($n= 1, 2, 3$ et 4). Ces différentes phases ont des structures lamellaires et diffèrent entre elles par le nombre de plans CuO_2 et Ca . Ces structures sont formées de blocs constitués par des éléments de structure pérovskite bordés par les plans BiO . Ces derniers sont adjacents et décalés l'un par rapport à l'autre de la moitié de la distance Bismuth-Bismuth, dans la direction (100), ceci entraîne un dédoublement de la maille.

Des études par diffraction de rayon X (23,24) ont montré que la structure de la phase $n=2$ est proche de celle des phases de type $\text{YBa}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$. Si nous examinons la structure de cette phase, nous remarquons que la succession $\text{SrO}- \text{CuO}_2- \text{Ca}- \text{CuO}_2- \text{SrO}$ est analogue à la succession $\text{BaO}- \text{CuO}_2- \text{Y}- \text{CuO}_2- \text{BaO}$ de la phase $\text{YBa}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$.

Les structures réelles de ces différentes phases ne sont pas bien déterminées. Ceci est lié aux problèmes d'intercroissance (mélange des phases) (39-48). De plus, l'existence de modulations incommensurables dans cette famille, complique la détermination de la structure. Une étude plus détaillée sur cet aspect sera abordée dans les prochains chapitres. Les paramètres de maille ainsi que le groupe d'espace de la structure moyenne sont donnés ci- dessous.

Pour n=1 phase 2201 a= 5.4 Å
b= 5.4 Å groupe d' espace Amaa.
c= 25 Å

Pour n=2 phase 2212 a= 5.4 Å
b= 5.4 Å groupe d' espace Amaa.
c= 30.8 Å

Pour n=3 phase 2223 a= 5.4 Å
b= 5.4 Å groupe d' espace Amaa.
c= 37 Å

1.1.4- FAMILLE $Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{m+2n+4}$

Cette famille comprend plusieurs phases qui diffèrent par la valeur de m et n . Elle se divise en deux catégories structurales qui correspondent respectivement à $m=1$ et $m=2$.

Nous présenterons pour cette famille six structures dont trois ressemblent à celles du composé au Bismuth.

a) $m=1$ $n=1,2,3$

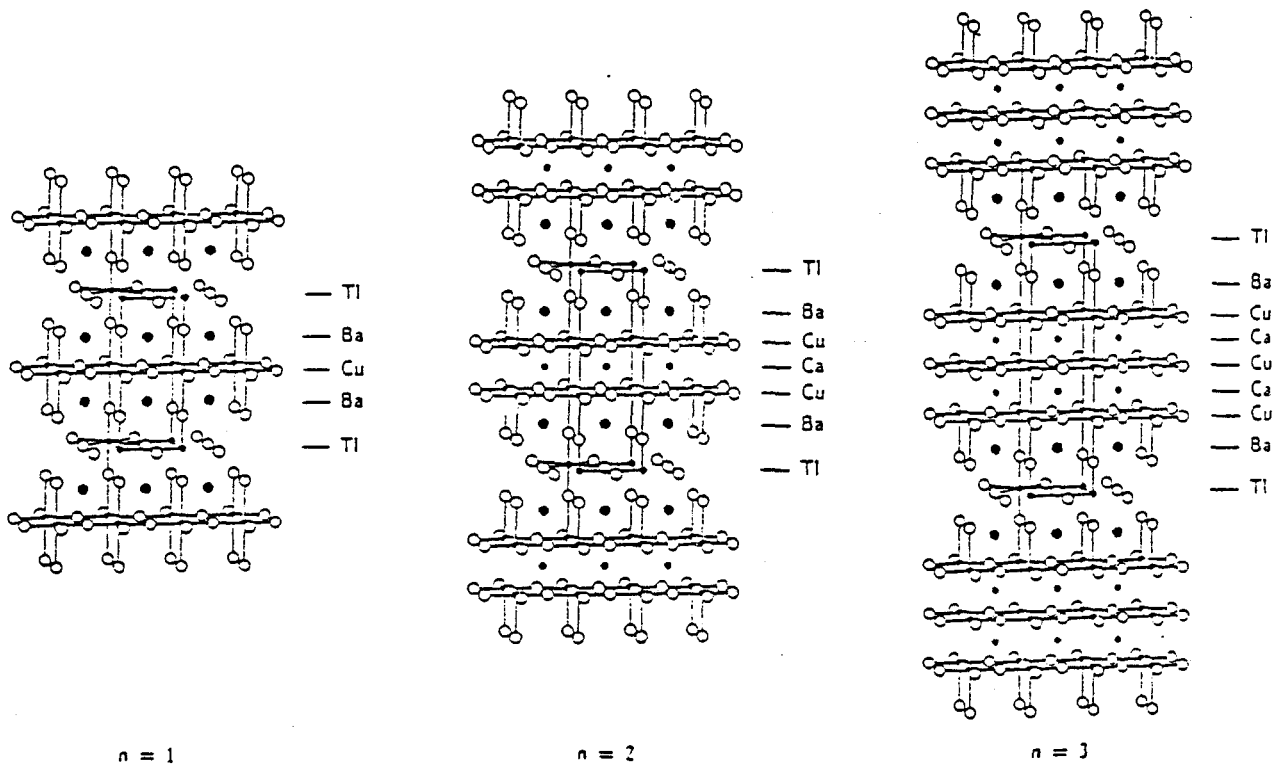


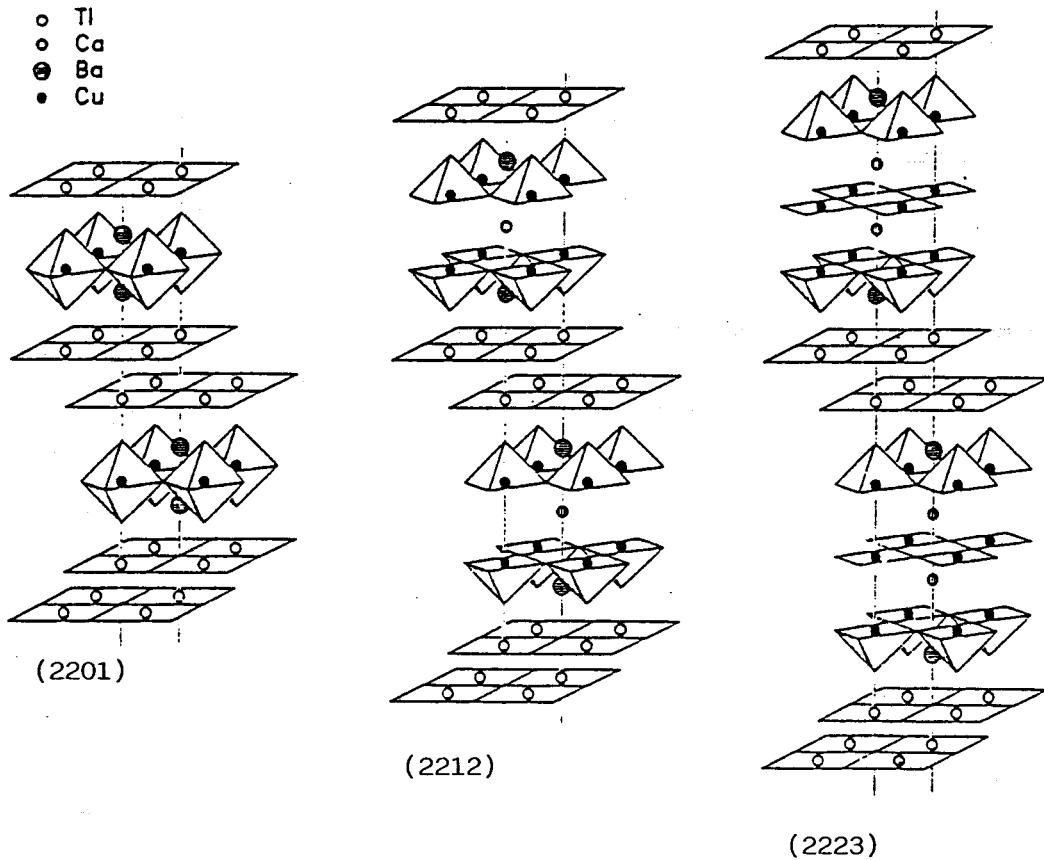
Figure.14 Structure des composés $Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{m+2n+4}$

(Ref.21)

a) $m=1$ $n=1,2,3$ (Ref.21)

b) $m=2$ $n=1,2,3$ (Ref.22)

b) $m=2$ $n=1,2,3$



Ces structures diffèrent l'une de l'autre par le nombre de plans CuO_2 . Nous remarquons aussi l'intercalation de deux plans BaO , et de un ou deux plans TlO selon la valeur de m ($m=1$ ou $m=2$). Les deux plans TlO adjacents dans les structures sont décalés l'un par rapport à l'autre de la moitié de la distance Ti-Ti dans la direction (110) , ce qui entraîne un dédoublement de la maille.

Les paramètres de la maille sont indiqués dans le tableau 1. Les positions des atomes sont aussi représentées pour les quatre phases. La structure est quadratique de groupe d'espace I4/mmm (Ref.22).

2201	a=b=3.66Å
	c=23.24Å
2212	a=b=3.855Å
	c=29.32Å
2223	a=b=3.85Å
	c=35.88Å
2234	a=b=3.85Å
	c=41.94Å

Atomic site	x/a y/a		2:2:0:1		2:2:1:2		2:2:2:3		2:2:3:4	
			z/c	z (Å)	z/c	z (Å)	z/c	z (Å)	z/c	z (Å)
O(4)	0.5	0.5	0.2111	4.906	0.2185	6.406	0.2276	8.166	0.2291	9.608
Tl	0.0	0.0	0.2072	4.709	0.2136	6.262	0.2201	7.897	0.2242	9.405
O(3)	0.0	0.0	0.1168	2.714	0.1461	4.283	0.1588	5.698	0.1752	7.347
Ba	0.5	0.5	0.0830	1.929	0.1218	3.571	0.1448	5.195	0.1593	6.680
Cu(2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0540	1.583	0.0896	3.215	0.1124	4.715
O(2)	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0531	1.557	0.0875	3.140	0.1116	4.681
Ca(2)	0.5	0.5			0.0	0.0	0.0463	1.661	0.0755	3.166
O(x)	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0463	1.661	0.0755	3.166
Cu(1)	0.0	0.0					0.0	0.0	0.0362	1.515
O(1)	0.5	0.0					0.0	0.0	0.0362	1.515
Ca(1)	0.5	0.5							0.0	0.0
O(x)	0.0	0.0							0.0	0.0
a (Å)			3.866		3.855		3.850		3.850 ^a	
c/4 (Å)			5.810		7.330		8.970		10.485 ^b	

Tableau 1. Position des atomes et paramètres de maille pour le système Tl-Ba-Ca-Cu-O

Tableau récapitulatif

Composés	Températures critiques		Paramètres de maille		Groupe d'espace
La-Ba-Cu-O	$T_C=40K$		$a=b=3.77\text{Å}$	$c=13.23\text{Å}$	I4/mmm
Y-Ba-Cu-O	$T_C=92K$		$a=3.82\text{Å}$ $b=3.89\text{Å}$	$c=11.68\text{Å}$	Pmmm
Bi-Sr-Ca-Cu-O	$T_C=25K$	(2201)	$a=b=5.4\text{Å}$	$c=25\text{Å}$	Bbmb
	$T_C=85K$	(2212)	$a=b=5.4\text{Å}$	$c=30.8\text{Å}$	
	$T_C=110K$	(2223)	$a=b=5.4\text{Å}$	$c=37\text{Å}$	
Tl-Ba-Ca-Cu-O	$T_C=90K$	(2201)	$a=b=3.86\text{Å}$	$c=23.24\text{Å}$	I4/mmm
	$T_C=112K$	(2212)	$a=b=3.85\text{Å}$	$c=29.32\text{Å}$	
	$T_C=125K$	(2223)	$a=b=3.85\text{Å}$	$c=35.88\text{Å}$	
	$T_C=125K$	(1212)			
	$T_C=120K$	(1223)			

1.2 Propriétés physiques spécifiques des matériaux supraconducteurs à haute température critiques

Dans ce paragraphe, nous présentons un résumé sur quelques aspects spécifiques des nouveaux matériaux supraconducteurs:

* La non stoechiométrie en oxygène dans les oxydes de cuivre, joue un rôle essentiel dans la supraconductivité et fait varier la T_c . Certaines études (25-28) ont montré que la supraconductivité dans les oxydes de cuivre est de type ionique avec porteurs de charge positifs (figure 15), ce qui montre le lien entre la température critique et la composition en oxygène.

D'autre part, les propriétés de transport montrent que les porteurs de charges ont une mobilité importante parallèlement au plan CuO_2 et faible dans la direction perpendiculaire, d'où le caractère bidimensionnel. (39*).

* Comme nous l'avons précisé plus haut, le champ magnétique à l'intérieur d'un matériau supraconducteur est nul. Plus précisément, l'amplitude du champ magnétique décroît de manière exponentielle de la surface du matériau vers le centre, sur une longueur appelée profondeur de pénétration du champ magnétique noté $\lambda(T)$. Il existe, dans les supraconducteurs, une deuxième longueur caractéristique, $\xi(T)$, appelée longueur de cohérence, qui détermine l'échelle spatiale d'extension de l'ordre supraconducteur. Nous avons représenté ces deux paramètres dans la figure suivante, où sont indiquées les variations du champ magnétique et du paramètre d'ordre supraconducteur, en fonction de la position près d'une interface métal-supra.

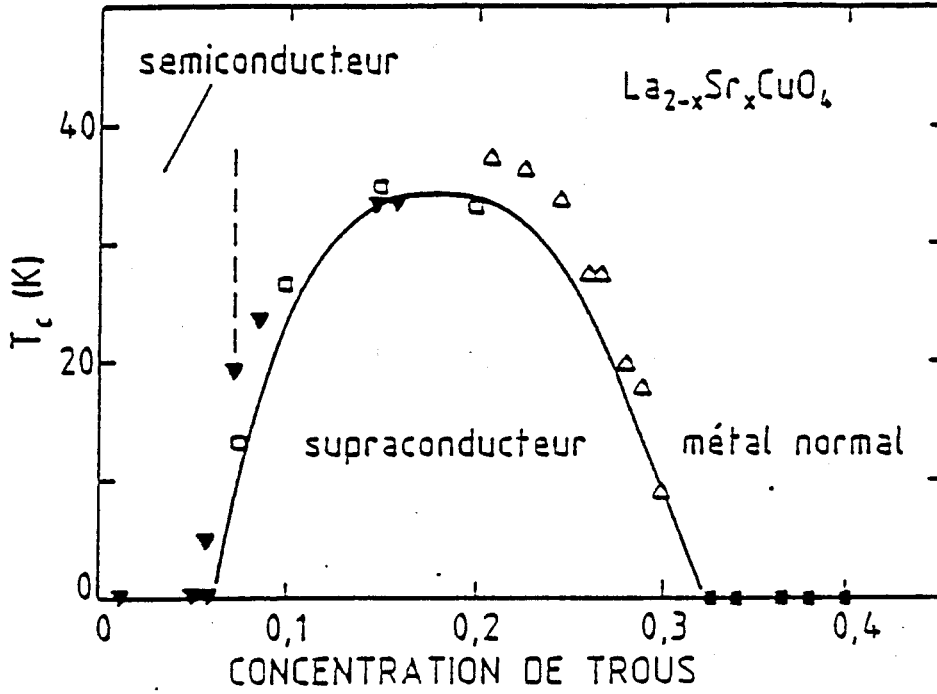
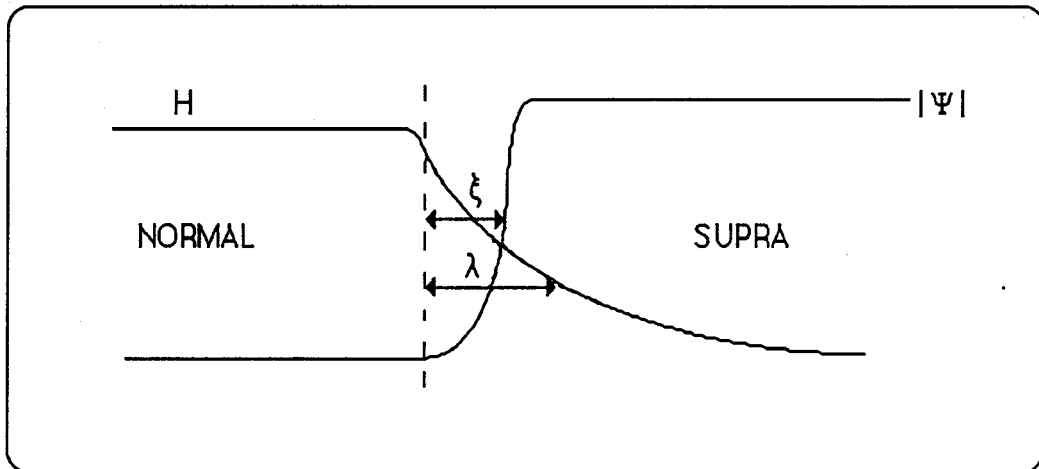


Figure 16. Variation de la température critique en fonction de la concentration de trous, pour le composé $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. (29)



Profitons de cette figure pour signaler l'existence de deux types de supraconducteurs :

- * Supraconducteur du type 1 : $\lambda < \xi$.
- * Supraconducteur du type 2 : $\lambda > \xi$.

En effet, les nouveaux matériaux supraconducteurs présentent des longueurs de cohérences faibles (inférieures à 40\AA) à une température très inférieure à T_c (31-33) et des profondeurs de pénétrations élevées de l'ordre de 1000\AA à 3000\AA (34-37), tous ces résultats ont amené à la conclusion que ces nouveaux matériaux supraconducteurs sont de type 2. Notons aussi que ces supraconducteurs de type 2 ont un champ critique H_c élevé, par exemple dans le système $\text{Re Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, $H_c = 160\text{ Tesla}$ (49, 50) à $T=0\text{K}$.

* Antiferromagnétisme: L'un des aspects communs aux nouveaux oxydes de cuivre est l'existence d'un antiferromagnétisme localisé dans les plans CuO_2 . Les moments magnétiques des atomes de cuivres s'ordonnent antiparallèlement dans le plan, ceci peut se voir sur la figure 17 dans le cas du composé La_2CuO_4 . Un diagramme de phases théorique a été élaboré, qui

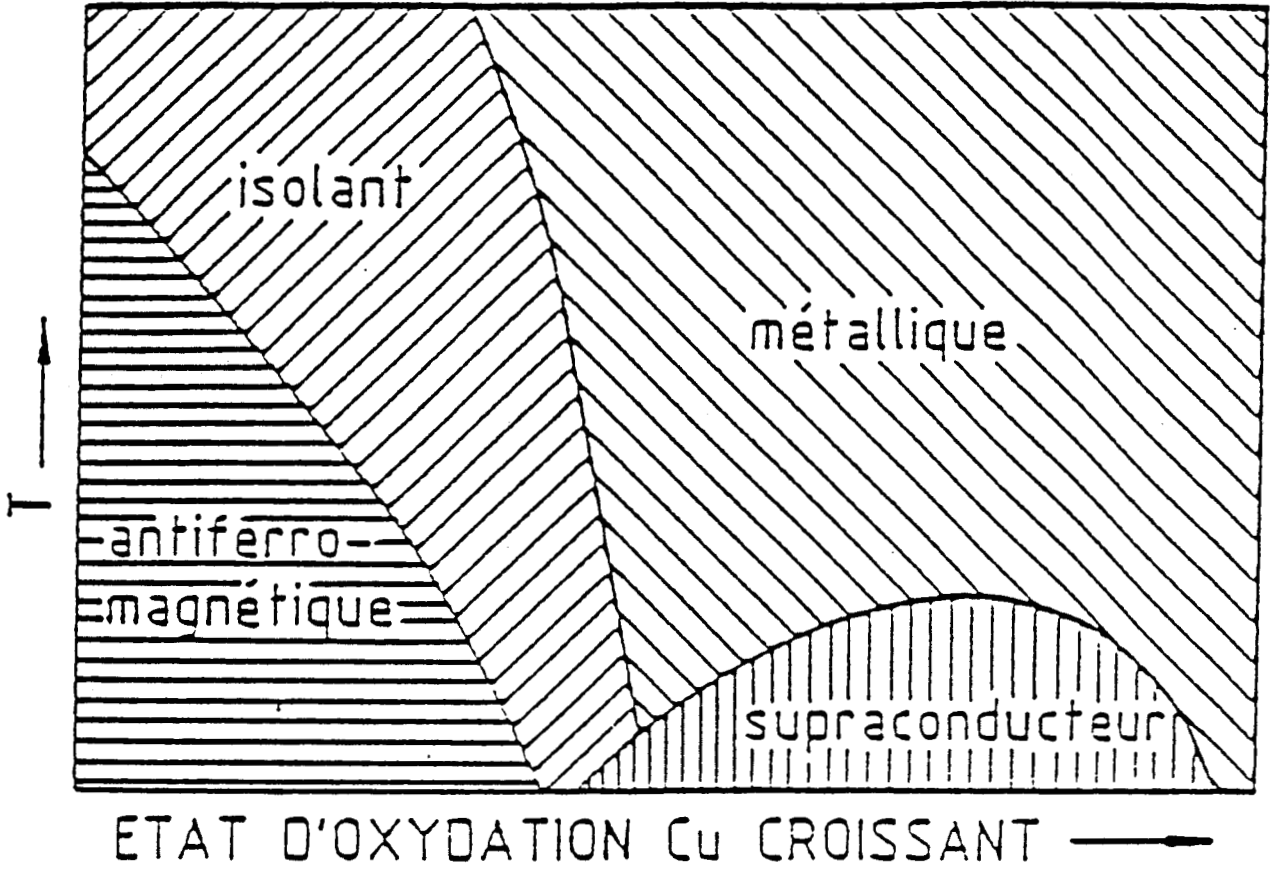


Figure 18. Diagramme de phase théorique pour les supraconducteurs à base d'oxyde de cuivre.

place la phase antiferromagnétique par rapport à la phase supraconductrice (figure 16).

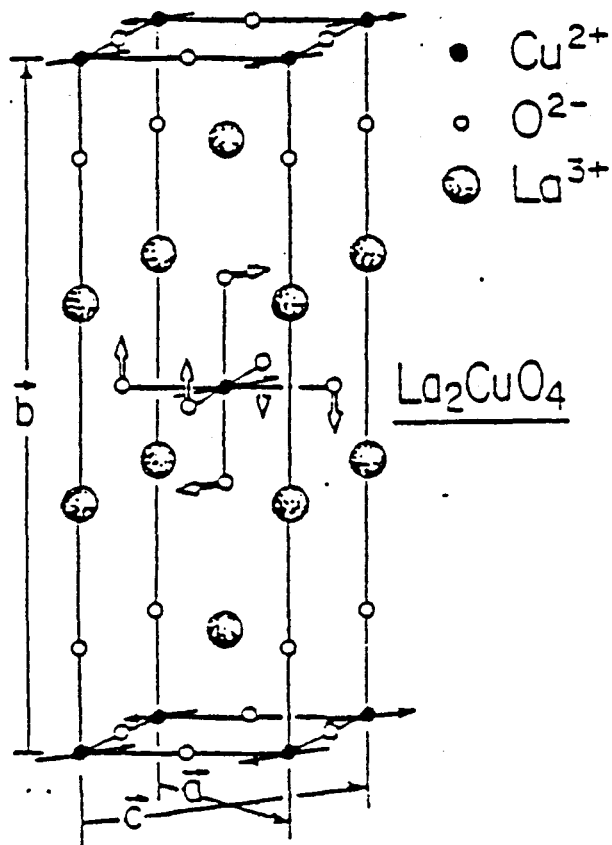


Figure.17 Structure cristallographique et magnétique de La-Cu-O. Les flèches indiquent la direction de rotation des octaèdres lors de la transition de phases quadratique-orthorhombique. (Ref.29).

* Dans ces matériaux supraconducteurs à haute T_c , le cuivre présente deux états d'oxydation stables (Cu^{2+} et Cu^{3+}). Le cuivre possède donc une valence mixte. Cela influe sur les propriétés électroniques de ces matériaux.

* Le comportement de la chaleur spécifique à basse température dans les nouveaux supraconducteurs, présente une situation très particulière : celle-ci est du type $C_s \sim T^3 + T$, T^3 exprime la contribution des phonons et T exprime

la contribution des électrons (figure.18). Ceci ne correspond pas du tout aux prédictions de la théorie BCS qui stipule que $C_s(T) \sim e^{-\Delta/kT}$ (en raison de l'existence d'un gap).

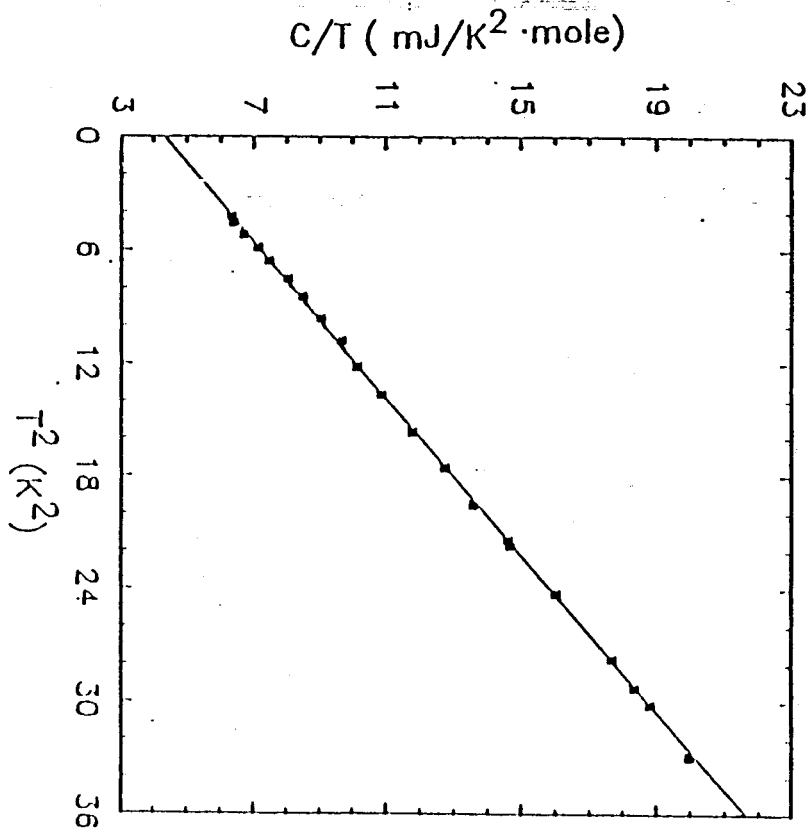


Figure.18 Comportement de la chaleur spécifique d'une céramique YBaCuO en fonction de la température. (Ref.38).

REFERENCE

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Akad Van Wetenschappen (Amsterdam), 14, 113, 818 (1911)
- [2] J.R Gavaler, Appl. Phys. Lett. **23**, 480 (1973).
- [3] W.L Mc Millan. Phy. Rev. B **167**, 2 March 1968.
- [4] J.G Bednorz et K.A Müller
Z. Phys. B. , Cond. Mat. **64**, 189 (1986).
- [5] J.G Bednorz et K.A Müller Z. Phys. B. , Cond. Mat. **64**, 189 (1986).
- [6] C. Michel et B. Raveau, Rev. Chim. Miner. **21**, 407 (1984).
- [7] M.K Wu, J.R Ashburn, C.J. Torng, P.H Horn, R.L Meng, L. Gao, Z.J Huang, Y.Q Wang and C.W Chu, Phys. Rev. Lett **58**, 908 (1987).
- [8] Y. Le Page, W.R. Mc Kinnon, J.M Tarrascon, L.H Greene, G.W Hull, D.M Hwang, Phys. Rev. B **35**, 7245 (1987).
- [9] C. Michel, M. Hervieu, M.M Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J.Provost et B. Raveau, Z. Phys. , B **68**, 421 (1987).
- [10] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **27**, 209 (1988).
- [11] Z. Sheng, M. Hermann. Nature **332**, 55 (1988).
- [12] K. Yvon, Michel François, Condensed Matter **76**, 413 (1989).
- [13] Recherche, Janvier 1988.
- [14] Science, Novembre 1987.
- [15] S. Tanaka, S. Uchida, H. Takagi, S. Tajima, T. Hasegawa, K. Kishio, K. Kitazawa, and K. Fueki Progress in High Temperature superconductivity Vol.1 ICTP, Trieste, Italy 5-8 July 1987

- [16] F.Beech, S.Miraglia, A.Santoro, and R.S.Roth *Phy.Rev.B* **35**, n June 1987.
- [17] R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen *Phy.Rev.B* **36**,N10 octobre 1987.
- [18] J.M.Tarascon, L.M.Greene, B.G.Bagley, W.R.Mc Kinnon, Novel superconductivity, Edit. Stuart A.Wolf,V.Z.Kres. Plenum Press p705 (1987).
- [19] J. Tallon, R. Buckley, M. Presland, P. Gilberd, I. Brown, M. Bowdon, R. Goguel, *Phase Transitions* **19**, 171 (1989)
- [20] Léo Pierre. Thèse de doctorat (univ. Paris 6) soutenu le 8 Mars 1990 sur " Influence de la substitution du bismuth par le plomb sur les conditions deformation et les caractéristiques structurales des phases supraconduc trices (Bi,Pb)₂Sr₂Can-1Cu_nO_{2n+4} (n=2 et 4).".
- [21] I. Schuller, J. Jorgensen, *M R S Bulletin* Vol.**14** p27 January (1989).
- [22] R. V. Kaswki, and W. Y. Hsu, *Phys. Rev.B* **38**, n.10 (1988).
- [23] J.M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. Mc Kinnon, G.W. Hull, M. Giroud et D.M. Hwang, *Phys. Rev. B***37**, 93332, (1988)
- [24] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Giopolakrishnan, K. J. Morissey, T.R. Askew, R. S. Flip, U. Chowdhry et A. W. Sleight, *Science* **239**,1015 (1988).
- [25] C. Rao, P. Gangly, M. Heolge, D. Sharma, *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 6893 (1987).
- [26] M. Shafer, T. Penney, B. Olson, *Phys. Rev. B* **36**, 4047 (1987).
- [27] Z. Wang, J. Clayhold, N. Ong, *Phys. Rev. B* **36**, 7222 (1987).
- [28] K. Kitazawa, H. Takafi, K. Kishio, T. Hasegawa, S. Ushida, S.Tanaka, K. Fueki, *Physica C* **153-155**, 9 (1988).
- [29] Z. Fisk, S. Cheong, D. Johnston, *MRS Bulletin* **14**, 33 (1989).

- [30] C. Uher and A. Kaiser, *Phys. Rev. B* **36**, 5680 (1987).
- [31] M. Maple, Y. Dalichaouch, J. Ferreira, R. Hake, B. Lee, J. Neumeier, M. Torikachvili, K. Yang, H. Zhou, R. Gueitin, M. Kuric, *Physica B* **148**, 155 (1987).
- [32] T. Worthington, W. Gallagher, T. Dinger, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1160 (1987).
- [33] T. Dinger, T. Worthington, W. Gallagher, R. Sandstrom, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2687 (1987).
- [34] Y. Uemura, V. Emery, A. Moodenbaugh, M. Suenaga, J. Brewer, R. Kiefl, S. Kreitzman, G. Luke, T. Riseman, D. Johnston, A. Jacobson, J. Lewandowski, C. Stronach, W. Kossler, J. Kempton, X. Yu, D. Opie, H. Schone, *Phys. Rev. B* **38**, 909 (1988).
- [35] G. Aeppli, R. Cava, E. Ansaldo, J. Brewer, S. Kreitzman, G. Luke, D. Noakes, R. Kiefl, *Phys. Rev. B* **35**, 7129 (1987).
- [36] D. Harshman, G. Aeppli, E. Ansaldo, B. Batlogg, J. Brewer, J. Carolan, R. Cava, M. Celio, A. Chacalder, W. Hardy, S. Kreitzman, G. Luke, D. Noakes, M. Senba, *Phys. Rev. B* **36**, 2386 (1987).
- [37] P. Monod, B. Dubois, P. Odier, *Physica C* **153-155**, 1489 (1988).
- [38] M. Reeves, T. Friedmann, D. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **37**, 7207 (1987).
- [39]* H. Hervieu, B. Domenges et B. Raveau, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **13**, 279-296 (1988).
- [39] S. Parkin, V. Lee, A. Nazzal, R. Savoy, R. Beyers, and S. LA Paca, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 750 (1988).
- [40] M. Subramanian, C. Torardi, J. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. Morrissey, T. Askew, R. Flippen, U. Chowdhry, A. Sleight, *Science* **239**, 1015 (1988).

[41] S. Sunshine, T. Siegrist, L. Schneemeyer, D. Murphy, R. Cava, B. Batlogg, R. Van Dover, R. Flemming, S. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. Krajewski, S. Zahurak, J. Waszczak, J. Marshall, P. March, L. Rupp, W. Peck, *Phys. Rev. B* **38**, 893 (1988).

[42] B. Morosin, D. Ginley, P. Hlava, M. Carr, R. Baughman, J. Schiber, E. Venturini, J. Kwack, *Physica C* **152**, 413 (1988).

[43] C. Torardi, M. Subramanian, J. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. McCarron, K. Morrissey, T. Askew, R. Flipen, U. Chowdry, A. Sleight, *Phys. Rev. B* **38**, 225 (1988).

[44] M. Subramanian, J. Calabrese, C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. Askew, R. Flipen, K. Morrissey, U. Chowdry, A. Sleight, *Nature* **332**, 420 (1988).

[45] P. Bordet, J. Capponi, C. Chailout, J. Chenavas, A. Hewat, E. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence, D. Tranqui, *Physica C* **153-155**, 623 (1988), *Physica C* **156**, 189 (1988).

[46] A. Hewat, P. Bordet, J. Chailout, J. Chenavas, M. Godinho, E. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, *Physica C* **156**, 189 (1988).

[47] D. Cox, C. Torardi, M. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A. Sleight, *Phys. Rev. B* **38**, 6624 (1988).

[48] A. Hewat, E. Hewat, J. Brynstad, H. Mook, E. Specht, *Physica C* **152**, 438 (1988).

[49] T. Orlando, K. Delin, S. Foner, E. McNiff, J. Tarascon, L. Greene, W. McKinnon, *Phys. Rev. B* **36**, 2394 (1987).

[50] J. Neumeier, Y. Dalichaouch, R. Hake, B. Lee, M. Maple, M. Torichvili, K. Yang, R. Guertin, M. Kuric, *Physica C* **152**, 293 (1988).

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2

QUELQUES DONNEES STRUCTURALES RELATIVES AUX COMPOSES DE LA FAMILLE Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O

Dans ce chapitre, nous avons réuni les données structurales obtenues à ce jour sur la famille de composés supraconducteurs $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+4}$.

Dans La première partie de ce chapitre, nous avons rassemblé quelques données cristallographiques concernant ces composés, à savoir les positions des atomes, les distances interatomiques pour chaque phase ainsi que les symétries moyennes afférentes.

La deuxième partie regroupe les résultats expérimentaux obtenus par le biais de la microscopie électronique en transmission relatifs à la structure modulée observée dans les trois phases supraconductrices de cette famille de composés.

2.1 DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

2.1.1 STRUCTURES-POSITIONS ATOMIQUES-DISTANCES INTERATOMIQUES

La famille $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+4}$ comprend au moins quatre phases supraconductrices identifiées associées aux valeurs $n=1,2,3,4$, leurs températures critiques sont respectivement 20K, 80K, 110K et ~95K. Ces phases sont généralement notées dans la littérature (2201), (2212), (2223) et (2234) respectivement. La figure (1) décrit la structure moyenne pour chacune de ces phases.

Les phases (2212) (respectivement (2223)) peuvent être générées à partir de la phase (2201) par intercallation d'un (respectivement deux) plan de type CuO_2 et Ca.

Afin de donner une description structurale unifiée de ces différentes phases (positions atomiques- distances interatomiques), nous pouvons décrire comme suit la structure de ces matériaux. Ainsi comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, Les structures du composé $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Cu O}_6$, $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_1 \text{Cu}_2 \text{O}_8$ et $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10}$ présentent une configuration lamellaire, qui explique l'existence de plan de clivage (001). Ces structures diffèrent l'une de l'autre par le nombre de plans CuO_2 et Ca, et sont constituées de deux blocs Bi-O – colonne pérovskite– Bi-O . Les deux plans Bi-O adjacents sont décalés l' un par rapport à l'autre d' environ 1.9 Å, le long de la diagonale de la maille pérovskite, ce qui entraine un doublement de maille selon l' axe c. Les positions des atomes et leurs distances interatomiques varient selon les auteurs et les expériences (rayon X et neutron).

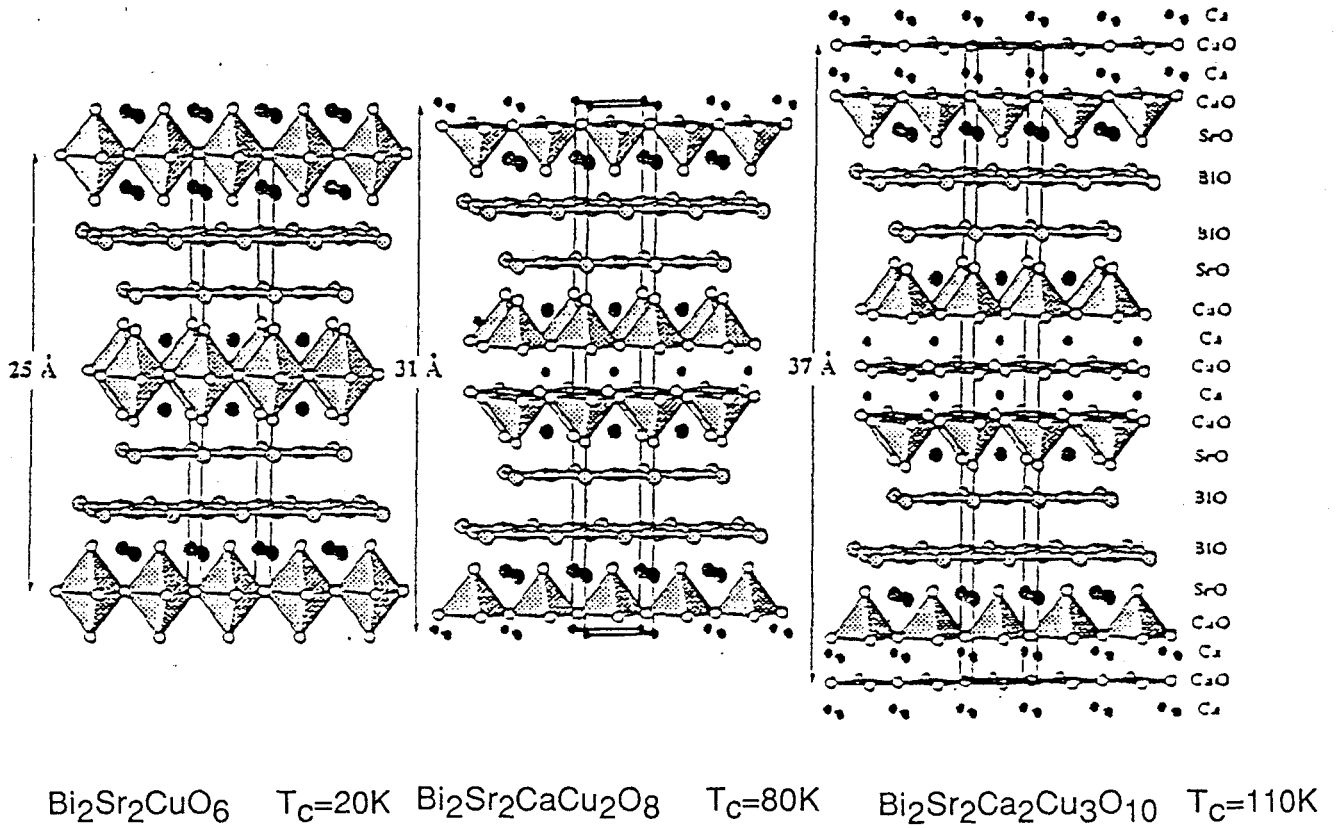


Figure 1. Structures des composés Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} pour n=1,2,3. (Ref.1)

Nous remarquons d'après la structure de la phase (2201) (tableau 1) et les distances interatomiques (tableau 2), que les atomes de cuivre sont au centre des octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène (figure 2). Les octaèdres sont légèrement étirés selon l'axe c (les distances Cu-O(1) et Cu-O(2) sont respectivement égales à 1.9Å et 2.58Å). Les blocs BiO-colonne pérovskites-BiO ont une épaisseur de 9.1Å selon l'axe c . Le paramètre c de la maille étant égal à 24Å.

En ce qui concerne la phase (2212) dont la structure est représentée sur la figure 3, ces blocs ont une épaisseur plus grande de l'ordre de 12.1Å le paramètre c de la maille étant égal à 30.8Å. Le centre du bloc est constitué du plan contenant les atomes de calcium qui sépare le groupement de pyramides CuO_5 . La distance interatomique Cu-O est de l'ordre de 1.9Å à 2.03Å comme l'indiquent les tableaux (3-4).

Enfin, en ce qui concerne la phase (2223), la maille est constituée de deux blocs d'épaisseur égale à 15Å le paramètre c étant égal à 37Å. Les positions des atomes et les distances interatomiques sont représentées dans les tableaux (5-6).

2.1.2 MODELES STRUCTURAUX

Plusieurs modèles ont été proposés afin de déterminer la structure des plans BiO pour la phase 2212.

Sur le composé $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{CaCu}_2 \text{O}_{10-\delta}$, Von Schnering et al (11) proposent les modèles représentés sur la figure 4. Dans le cas (a) $\delta=0$, les arrangements des atomes d'oxygène et de bismuth ainsi présentés correspondant à un groupe d'espace Amaa.

/

Atom	Site	x	y	z	B (Å ²)
Bi(1)	8l	0.00	0.2758(5)	0.0660(2)	5.9(1)
Sr(1)	8l	0.50	0.2479(9)	0.1790(4)	2.8(2)
Cu(1)	4e	0.50	0.75	0.25	4.3(5)
O(1)	8g	0.75	0.50	0.246(2)	0.5(6)
O(2)	8l	0.00	0.226(12)	0.145(4)	8.6(26)
O(3)	8l	0.50	0.334(15)	0.064(5)	9.3(25)

Tableau 1. Positions des atomes (groupe d'espace A₂u₂) de Bi₂Sr₂CuO₆. (Ref.2)

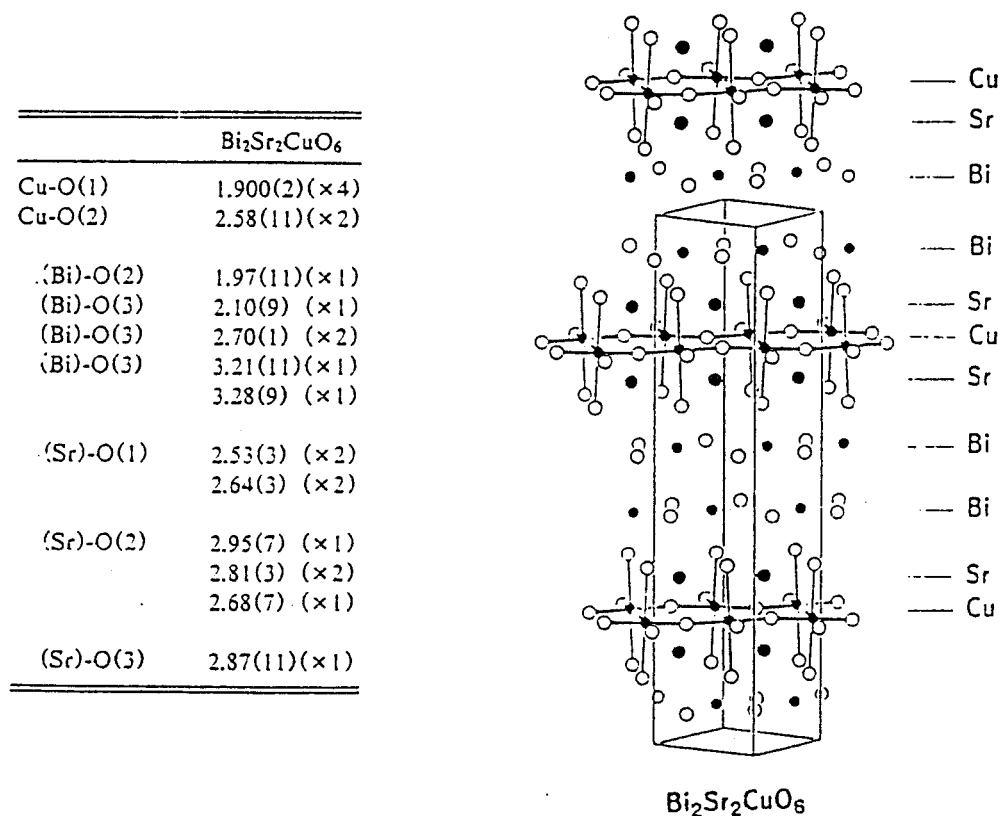


Tableau 2. Structure et longueurs des liaisons chimiques dans Bi₂Sr₂CuO₆. (Ref.2)

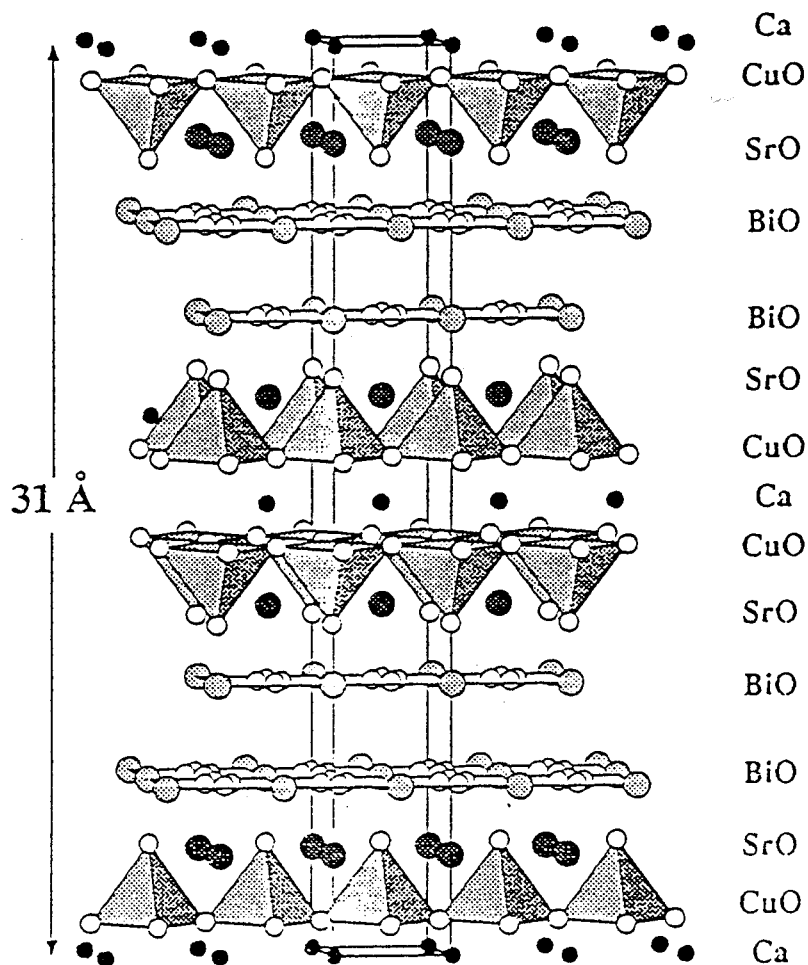


Figure 3. Structure du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Ref. 55)

Atom	n	B	x	y	z
Bi	8d	7.5(2) 4.5(2)	0	0.239(3)	0.4454(2)
Ca	4c	3.9(2) 1.8(3)	0	$\frac{3}{4}$ -	$\frac{1}{4}$
Sr	8d	8.3(2) 2.9(2)	0	0.737(2)	0.3586(2)
Cu	8d	8.7(2) 2.0(1)	0	0.264(2)	0.3041(2)
O11	8d	8	0.5(1)	$\frac{1}{4}$	-0.011(4) 0.3109(2)
O12	8d	8	0.5(1)	$\frac{1}{4}$	0.496(5) 0.2905(2)
O2	8d	7.4(2) 5.4(4)	0	0.269(5)	0.3772(5)
O3	8d	8.6(2) 9.6(9)	0.378(6)	0.359(6)	0.4397(6)
R _T †				13.9	

Tableau 3. Positions des atomes (groupe d'espace A_{ma}) de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. (Ref.1)

Bi-O2	2.12 (2)	Ca-O11	2.66 (1) x2	Sr-O11	2.42 (1)
-O3	2.15 (3)	-O11	2.72 (1) x2	-O11	2.49 (1)
-O3	2.28 (3)	-O12	2.30 (1) x2	-O12	2.82 (1)
		-O12	2.28 (1) x2	-O12	2.80 (1)
-O3	3.31 (4)	V(Ca)	2.2	-O2	2.60 (3)
-O3	3.43 (3)	Cu-O11	2.03 (2)	-O2	2.77 (0)x2
-O3	3.67 (2)	-O11	1.94 (2)	-O2	2.94 (3)
		-O12	1.90 (2)	-O3	2.65 (2)
		-O12	1.92 (2)		
		-O2	2.26 (2)		
V(Bi)	2.5	V(Cu)	2.2	V(Sr)	2.1

Tableau 4. Longueurs des liaisons chimiques dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. (Ref.1)

Atom	Site	N	x (Å)	y (Å)	z (Å)	B (Å ²)
Bi	(8i)	0.68(2)	0.0	0.724(3)	0.4602(2)	2.2(2)
Sr	(8i)	0.70(2)	0.0	0.295(3)	0.3802(3)	3.5(3)
Ca	(8i)	1.09(2)	0.0	0.254(4)	0.2972(2)	1.2(2)
Cu(1)	(8i)	0.47(1)	0.0	0.755(11)	0.2629(4)	4.3(5)
Cu(2)	(8i)	1.00	0.0	0.755(3)	0.3318(2)	1.0(2)
O(1)	(8i)	1.09(3)	0.25	0.0	0.2517(5)	0.5(2)
O(2,1)	(8h)	0.52(3)	0.25	0.5	0.3443(9)	1.3(3)
O(2,2)	(8h)	0.26(1)	0.25	0.0	0.3461(18)	1.3
O(2,3)	(8h)	0.56(2)	0.25	0.0	0.2925(5)	0.8(3)
O(2,4)	(8h)	0.10(1)	0.25	0.5	0.3024(25)	0.8
O(3)	(8i)	0.80(1)	0.0	0.770(5)	0.3756(4)	5.7(5)
O(4)	(8i)	1.02(2)	0.0	0.329(4)	0.4613(4)	9.1(5)

Tableau 5. Positions des atomes (groupe d'espace Amaa) de Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀. (Ref.3)

Cu(1)-O(1) (x, 1+y, z)	1.94(4)	Sr -O(2,1) (x, y, z)	2.20(1)
-O(1) (-x, 1+y, z)	1.94(4)	-O(2,1) (-x, y, z)	2.20(1)
-O(1) (-½+x, ½+y, ½-z)	2.01(4)	-O(2,2) (x, y, z)	2.45(4)
-O(1) (½-x, ½+y, ½-z)	2.01(4)	-O(2,2) (-x, y, z)	2.45(4)
-O(2,3) (x, 1+y, z)	2.19(4)	-O(3) (x, y, z)	2.58(3)
-O(2,3) (-x, 1+y, z)	2.19(4)	-O(3) (½+x, 1-y, z)	2.73(1)
-O(2,4) (x, y, z)	2.43(7)	-O(3) (-½+x, 1-y, z)	2.73(1)
-O(2,4) (-x, y, z)	2.43(7)	-O(3) (x, -1+y, z)	2.85(1)
Site valence	2.28	-O(4) (x, y, z)	3.02(2)
Cu(2)-O(3) (x, y, z)	1.63(2)	Site valence	1.78
-O(2,2) (x, 1+y, z)	1.97(2)	Ca/Pb-O(2,4) (x, y, z)	1.91(2)
-O(2,2) (-x, 1+y, z)	1.97(2)	-O(2,4) (-x, y, z)	1.91(2)
-O(2,1) (x, y, z)	1.99(1)	-O(2,3) (x, y, z)	1.93(2)
-O(2,1) (-x, y, z)	1.99(1)	-O(2,3) (-x, y, z)	1.93(2)
-O(2,4) (x, y, z)	2.22(5)	-O(1) (x, y, z)	2.56(2)
-O(2,4) (-x, y, z)	2.22(5)	-O(1) (-x, y, z)	2.56(2)
-O(2,3) (x, 1+y, z)	2.39(2)	-O(2,1) (x, y, z)	2.58(3)
-O(2,3) (-x, 1+y, z)	2.39(2)	-O(2,1) (-x, y, z)	2.58(3)
Site valence	1.81	-O(1) (-½+x, ½+y, ½-z)	2.63(2)
Bi -O(4) (x, y, z)	2.14(3)	-O(1) (½-x, ½+y, ½-z)	2.63(2)
-O(4) (½+x, 1-y, z)	2.72(1)	-O(2,2) (x, y, z)	2.65(5)
-O(4) (-½+x, 1-y, z)	2.72(1)	-O(2,2) (-x, y, z)	2.65(5)
-O(4) (x, 1-y, 1-z)	2.93(2)	Site valence	2.55
-O(3) (x, y, z)	3.15(2)		
-O(4) (x, 1+y, z)	3.28(3)		
Site valence	1.45		

Tableau 6. Longueurs des liaisons chimiques dans Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀. (Ref.3)

Dans le cas (b) $\delta=2$, des lacunes d'oxygène apparaissent dans les plans BiO, ce qui entraîne des déplacements des atomes de bismuth et d'oxygène restants. Ceci correspondant à un groupe d'espace **Amaa**.

Bordet et al (12) proposent un modèle différent (cas (c) et (d)) de la figure 4, les arrangements des atomes de bismuth et d'oxygène ainsi présentés sont compatibles avec la symétrie **Fmmm**. Les atomes d'oxygène sont répartis de façon désordonnée sur les 4 sites dans le plan BiO. Chaque atome de bismuth a deux atomes d'oxygène proche voisins dans ce plan.

Un autre modèle a été proposé par Le Page (14) dans lequel l'auteur prend en compte des déplacements modulés de certains atomes en tenant compte du modèle de Bordet indiqué sur la figure 5. Les deux types d'arrangements précédents des atomes de Bi et O sont présents (type NaCl et position de pont entre deux atomes bismuth).

En ce qui concerne la détermination du groupe d'espace, plusieurs propositions différentes selon les auteurs ont été émises, elles dépendent essentiellement de la techniques expérimentales utilisée (RX, neutrons, électrons). En effet, la détermination de la structure de ces matériaux est rendue difficile par l'existence de pouvoir diffusant très différents pour les atomes qui la constituent, relativement aux rayonnements utilisés (RX ou neutrons), en particulier les atomes d'oxygène diffusent très mal les rayons X, seule l'étude par diffraction des neutrons pourra donner des informations sur la localisation de ces atomes, malheureusement cette technique nécessite de gros cristaux, les résultats de diffraction de neutrons ne sont pas légion.

En ce qui concerne la phase (2201), C. Torardi et al ont déterminé par une étude d'affinement de structure par diffraction au rayon X, une structure orthorhombique et un groupe d'espace **Amaa**, équivalent à **Cccm** (n° 66) décrit dans les tables de cristallographie.

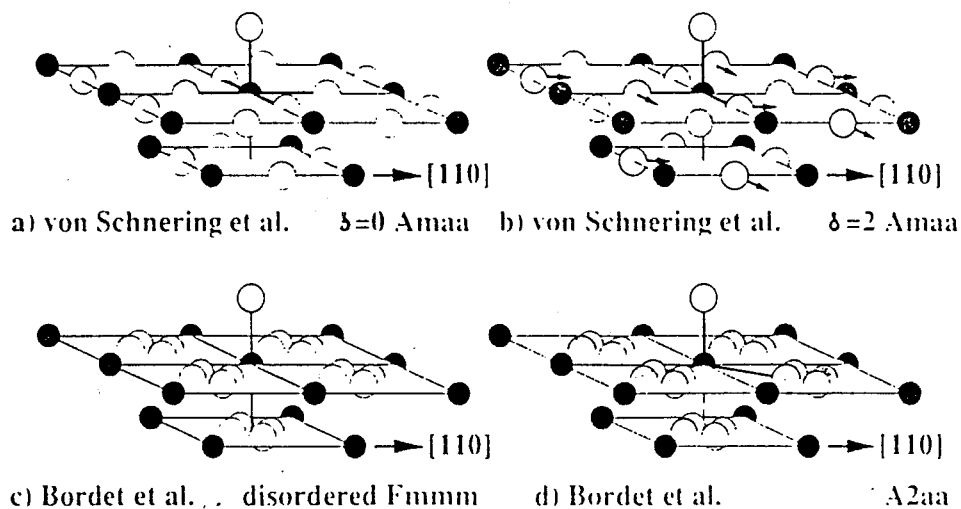


Figure 4. Structure des plans BiO selon Von Schnering et Bordet

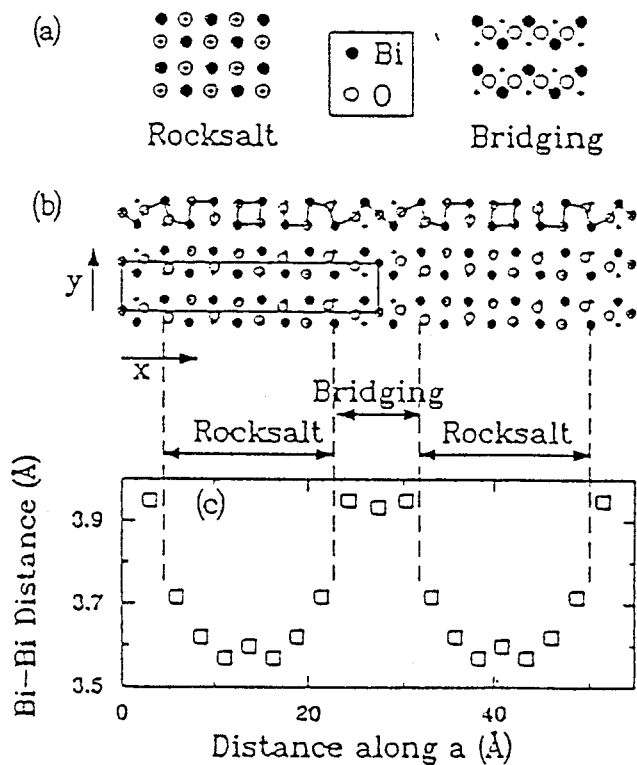


Figure 5. Modèle proposé par Le Page. (Ref. 14)

En ce qui concerne la phase (2212), les avis sont partagés: en effet, toujours par affinement structural au rayon X, Subramanian et al proposent un groupe d'espace **Amaa** comme la phase (2201) avec $a = 5.399 \text{ \AA}$, $b = 5.414 \text{ \AA}$, $c = 30.804 \text{ \AA}$.

Sunshine et al proposent un groupe d'espace **Fmmm**.

Le tableau ci-dessous récapitule ces propositions: (Ref. 4,5,6,7,8,10)

Auteurs	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Katsuhiko (10)	Bbmb	5.3946	5.3895	30.649
Subramanian (4)	Amaa	5.399	5.414	30.904
Sunshine (5)	Fmmm	5.414	5.418	30.89
Tarascon (6)	I4/mmm	3.814	3.814	30.52
Bordet (7)	Bb2b	5.401	5.401	30.83
Kajitani (8)	Fmmm	5.39	5.39	30.72

Tout ceci, montre une large diversité d'opinions qui reflète la difficulté liée à la détermination expérimentale du groupe d'espace. Quel est donc le bon groupe?

En fait réellement aucun, car la structure est incommensurable, et par conséquent non périodique à trois dimensions, un groupe d'espace représentera la structure moyenne du matériau.

Si nous revenons un peu en arrière, nous verrons que les premières approximations qui ont été faite pour déterminer le groupe d'espace de la phase (2212), considèrent que la structure est quadratique de groupe d'espace I4/mmm (Figure 6 et tableau 7). La maille primitive contient une

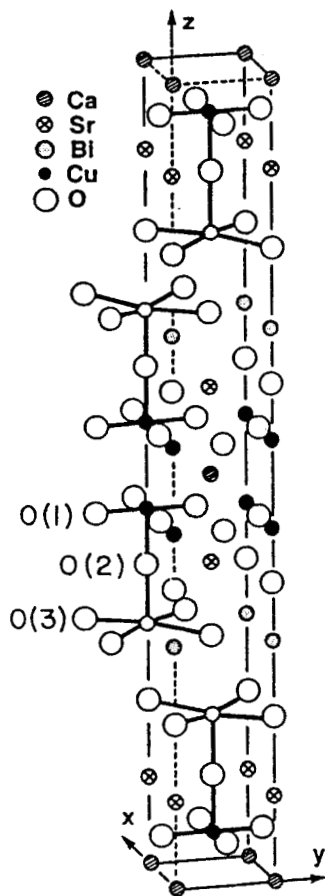


Figure 6. Structure de la phase (2212). (Ref. 15)

Atom	Wyckoff	x	y	z	B	Site occupancy
Ca	2a	0	0	0	3.6	
Sr	4e	0	0	0.1097(5)	3.6	
Bi	4e	0	0	0.3022(3)	3.6	0.87
Bi'	4e	0	0	0.2681(18)	3.6	0.13
Cu	4e	0	0	0.4456(9)	3.6	
O(1)	8g	$\frac{1}{2}$	0	0.446(3)	3.6	
O(2)	4e	0	0	0.375(4)	3.6	
O(3)	4e	0	0	0.205(4)	3.6	
O(4)	4d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$	3.6	0.065

Tableau 7. Positions des atomes (groupe d'espace I4/mmm) de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. (Ref.15)

formule chimique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ alors que la maille multiple tétragonale standard de paramètre $a_t=b_t=3.8\text{\AA}$ et $c_t=30.8\text{\AA}$ en contient deux (15).

En réalité, les paramètres a et b sont légèrement différents, par conséquent, la maille est orthorhombique, et tournée d'un angle de 45° par rapport à la maille pseudo-quadratique, et contient quatre formules chimiques. Les paramètres de la maille sont $a\approx b=5.4\text{\AA}$ et $c=30.8\text{\AA}$.

Les premières études réalisées en vue de décrire cette structure ont montré l'existence de réflexions qui peuvent être attribuées au groupe d'espace $Fm\bar{m}m$ (16). Des études d'affinement structural au rayons X (ou en diffractions électroniques), ont révélé que la présence de deux types de réflexions faibles, en plus des réflexions de Bragg permises par le groupe d'espace $Fm\bar{m}m$, complique la détermination de la symétrie. La présence de ces surstructures commensurables détermine une symétrie de translation plus basse que le groupe d'espace $Fm\bar{m}m$. Dans cette base, la structure aura comme groupe d'espace $Bbmb$ ou $Bb2b$. (17).

Ceci a été confirmé par des résultats en diffraction électronique sous faisceau convergent (18) et par la méthode de précessions de rayons X réalisée au C.N.E.T (19). Le groupe d'espace est donc certainement un sous groupe de $Fm\bar{m}m$ soit **Bbmb** ou **Bb2b**.

2.2 RESULTATS CONCERNANT LA MODULATION

Parmi les problèmes qui compliquent la détermination de la structure, on citera le problème de la synthèse de ces matériaux (difficulté d'isoler ces différentes phases) et la présence de modulations incommensurables.

Plusieurs études ont été consacrées à cette famille afin de comprendre l'origine de ces modulations, qui ont été mises en évidence par la diffraction aux rayons X et la microscopie électronique. Cette dernière technique est

plus appropriée pour ce genre d'étude, dans la mesure où on peut travailler soit en mode image soit en mode diffraction.

La microscopie électronique à haute résolution serait le mode idéal pour visualiser ces modulations à l'échelle atomique.

En effet, les résultats obtenus en diffraction électronique sur ce composé au bismuth (20-23) montrent l'existence de tâches satellites autour des tâches de Bragg comme le témoigne les clichés de diffraction représentés sur la figure 7. La présence de ces tâches révèle l'existence d'une modulation incommensurable le long de la direction **b**.

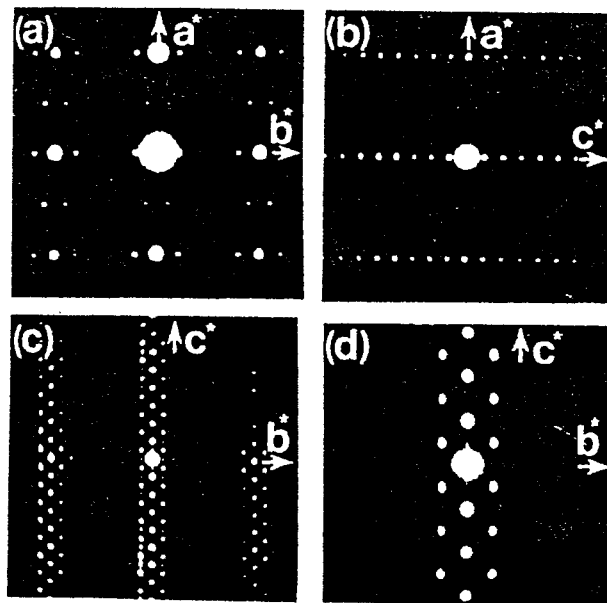
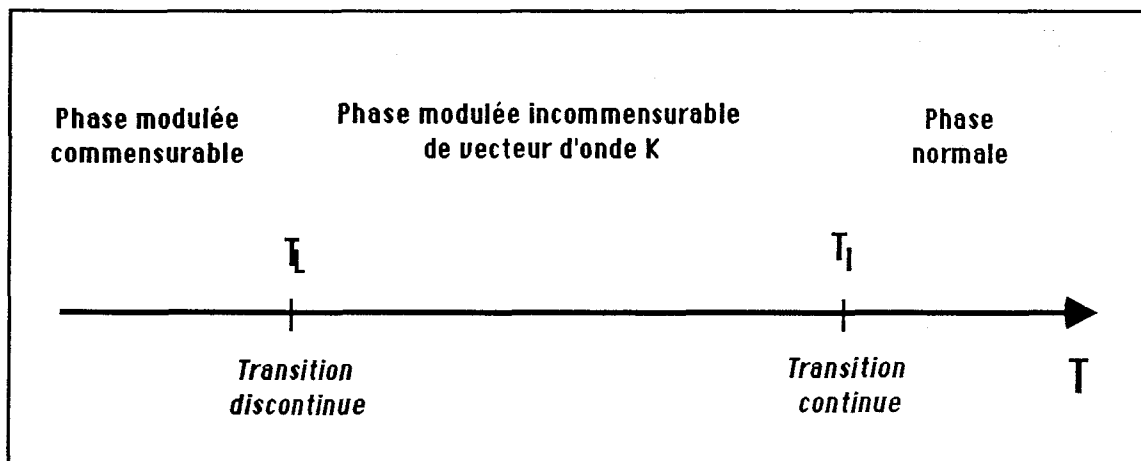


Figure 7 . Diagramme de diffraction dans les plans: a) a^*b^* , b) a^*c^* , et c) b^*c^* .

(Ref. 20).

Rappelons, que les phases incommensurables correspondent à un état de la matière particulier qui, bien que parfaitement ordonné perd la périodicité cristalline dans au moins une direction de l'espace. La structure est dite incommensurable si le rapport de la période du réseau (structure de base) et la période de la distorsion est un nombre irrationnel. Ces phases sont généralement limitées dans le diagramme de phase en fonction de la température par deux phases commensurables voir schéma ci-dessous.



Succession des différentes phases dans les systèmes incommensurables

Ceci se traduit, comme nous le voyons dans le diagramme de diffraction, par le fait que les positions des taches satellites et des taches principales ne coïncident jamais.

Le vecteur d'onde \mathbf{q} de la modulation admet une composante commensurable selon l'axe \mathbf{c} et incommensurable selon l'axe \mathbf{b} (20): $\mathbf{q}_1 = \delta_1 \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*$ où δ est le paramètre de modulation et vaut expérimentalement 0.21 (figure 9.a) c'est à dire une longueur d'onde répartie

sur à peu près 5 mailles: ($\lambda=4.7b$) où b est le paramètre de la structure de base non modulée.

Des travaux (24) ont montré que la longueur d'onde λ de la modulation est la même dans le volume et à la surface d'un échantillon, clivé entre deux plans BiO adjacents (ce sens de clivage est facile, cela résulte du fait que les plans BiO-BiO sont faiblement liés). On peut donc penser que l'interaction entre deux blocs n'a pas d'influence sur la longueur d'onde de la modulation puisqu'on trouve la même valeur de λ .

Toutes les phases de ce composé supraconducteur présentent une modulation incommensurable de caractère displacif. Comme l'avons précisé plus haut, la détermination de la structure n'est pas complètement élucidée. Ceci n'a pas empêché de connaître les principales caractéristiques structurales grâce aux résultats obtenus par diffraction au Rayons X sur les phases (2201) (25,26); (2212) (27,28) et les résultats de microscopie électronique à haute résolution pour les phases (2201), (2212) et (2223) (29-33). En effet, la haute résolution a permis une visualisation de cette modulation dans le réseau direct. (Figure 8). (Ref.21).

Nous allons tout d'abord décrire la modulation des composés de références non substitués comme le montrent les images de microscopie électronique à haute résolution. La modulation peut être décomposée en trois déplacements élémentaires globaux. Le premier, correspond à une onde de compression dilatation dans les plans bismuth, c'est à dire à des régions dans lesquelles, il y a une concentration des atomes de bismuth et une région où il y a désertion de ces atomes. Si nous regardons l'image de microscopie électronique à haute résolution, dans les plans bismuth-oxygène qui bordent une couche pérovskite, les ondes de compressions sont identiques mais déphasées de π . La longueur d'onde de compression du

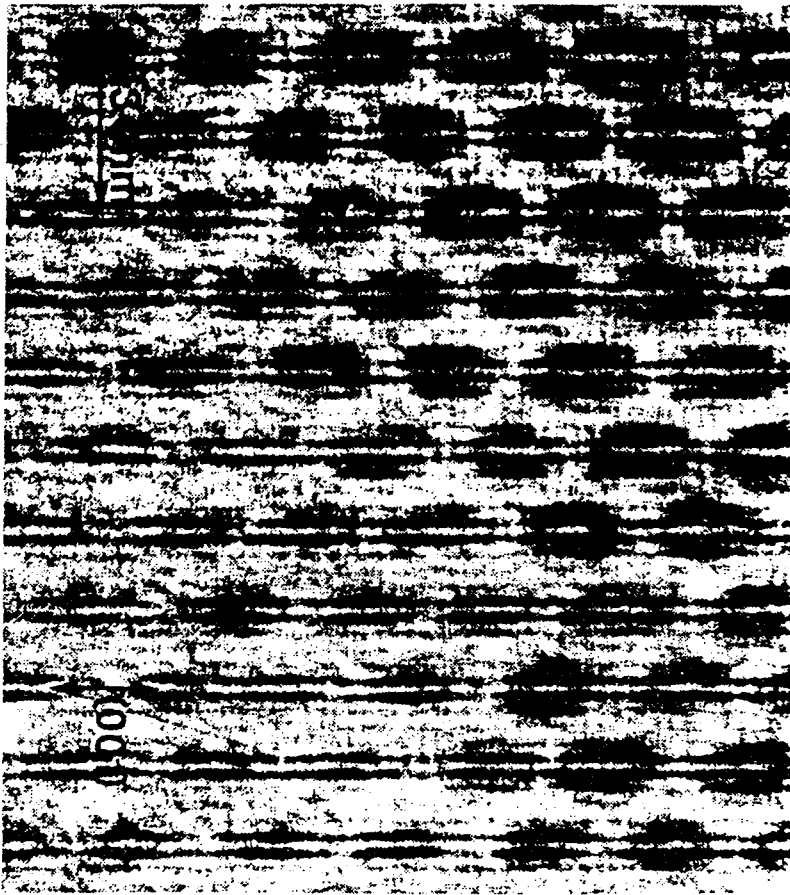


Figure 8. M.E.H.R dans le plan b^*-c^* correspondant à la phase (2212). (Ref.21)

plan bismuth du dessus est décalée d'une demie longueur d'onde par rapport au plan du dessous (figure 9.a) (56).

Le deuxième élément de la modulation, est l'existence d'une ondulation globale des blocs, autrement dit, les plans bismuth, non seulement ont une onde de compression dans la direction du plan mais également des gondolements avec des déplacements le long de l'axe **c**. A la différence de ce que nous avons noté précédemment, ces gondolements sont en phase dans les deux plans bismuth qui limite le bloc (figure 9.b).

Enfin, les colonnes de la structure sandwich entre les deux plans bismuth sont modulées avec une rotation de ces colonnes.

De plus, des études expérimentales en microscopie électronique à haute résolution (M.E.H.R) (29-33) ont montré que l'amplitude de gondolement des plans atomiques diminue quand n correspondant aux phases augmente. Ceci a été confirmé par les travaux de Y.Gao et al qui montrent que l'énergie élastique d'un bloc augmente avec son épaisseur.

Les résultats obtenus en M.E.H.R (31,20) montrent que les ondes de gondolements de deux plans BiO adjacents sont déphasées de π . Ce qui n'est pas le cas pour la phase (2201) où le déphasage des ondes de gondolement des blocs consécutifs correspond à un angle compris entre $\pi/3$ et $2\pi/3$ (26).

D'autre part, des études de diffractions électroniques (43,44,45) ont montré que l'introduction du plomb dans ces composés induit une nouvelle modulation qui diffère essentiellement de la modulation des composés sans plomb, par le fait que le vecteur d'onde associé ne présente pas de composante suivant **c**. Le vecteur d'onde de cette modulation s'écrit sous la forme: $\mathbf{q}_2 = \delta_2 \mathbf{b}^*$ où δ est le paramètre de modulation et vaut expérimentalement 0.103 (Figure 2.10.b) (Ref.46) ; autrement dit une longueur d'onde répartie sur 10 mailles environ.

Les deux modulations (type bismuth et type plomb) peuvent coexister comme le témoigne le diagramme de diffraction représenté sur la figure 11 (46).

Des études de microscopie électronique à haute résolution (45,47,48), ont montré que la modulation de type plomb a un mode d'empilement particulier, où les ondes de gondolement de deux blocs consécutifs sont en phases (figure 12)(flèches).

2.3 DISCUSSION

Quelques arguments physiques assez élémentaires peuvent nous permettre de comprendre pourquoi ce type d'arrangement est réalisé dans ces structures.

En effet, supposons que le bloc subisse une onde de compression en phase dans les deux plans bismuth, la couche pérovskite passive subira également la déformation, augmentant ainsi l'énergie du système. Et quand on a un milieu déformable que l'on déforme, on accroît l'énergie élastique du système. Cette énergie élastique est de la forme: $(C/2)\epsilon^2$ où C est la constante d'élasticité et ϵ est la déformation qui représente l'amplitude de la compression relative. Si U est l'amplitude de l'onde de compression des atomes de bismuth et a_0 la distance entre deux atomes de bismuth voisins de la structure non déformée, $\epsilon=U/a_0$ représente la variation relative de la distance entre les atomes de bismuth. Ceci n'est pas favorable à la stabilité du système puisqu'on a une énergie positive et on sait que l'état stable du système, c'est son état d'énergie minimum au moins à basse température. Par contre, si on décale d'une demie période les ondes de deux plans bismuth, on réalise un cisaillement, ce qui est énergétiquement plus favorable.

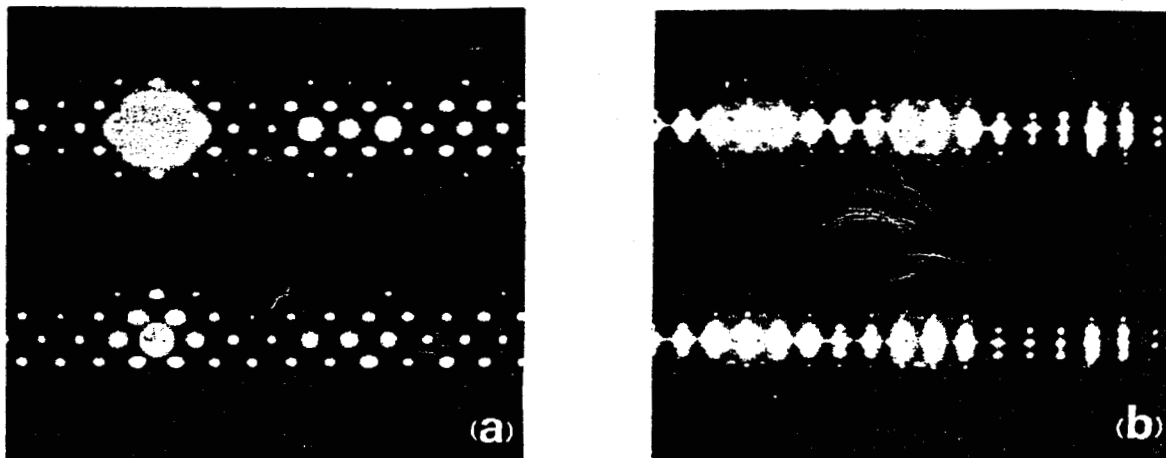


Figure 9. Diagramme de diffraction dans le plan:
(a) Modulation type Bi
(b) Modulation type Pb. (Ref.46)

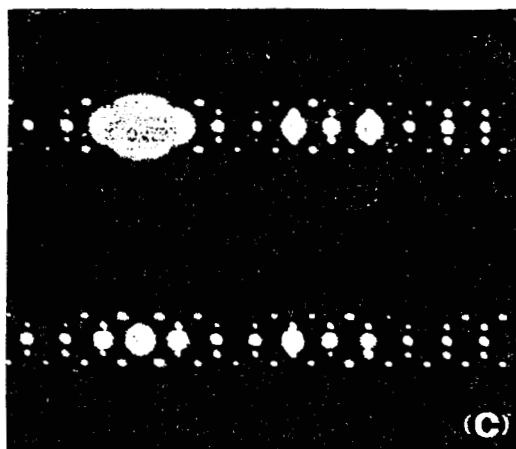


Figure 10. Diagramme de diffraction dans le plan où les deux modulations (type Bi et type Pb) coexistent.(Ref. 46)

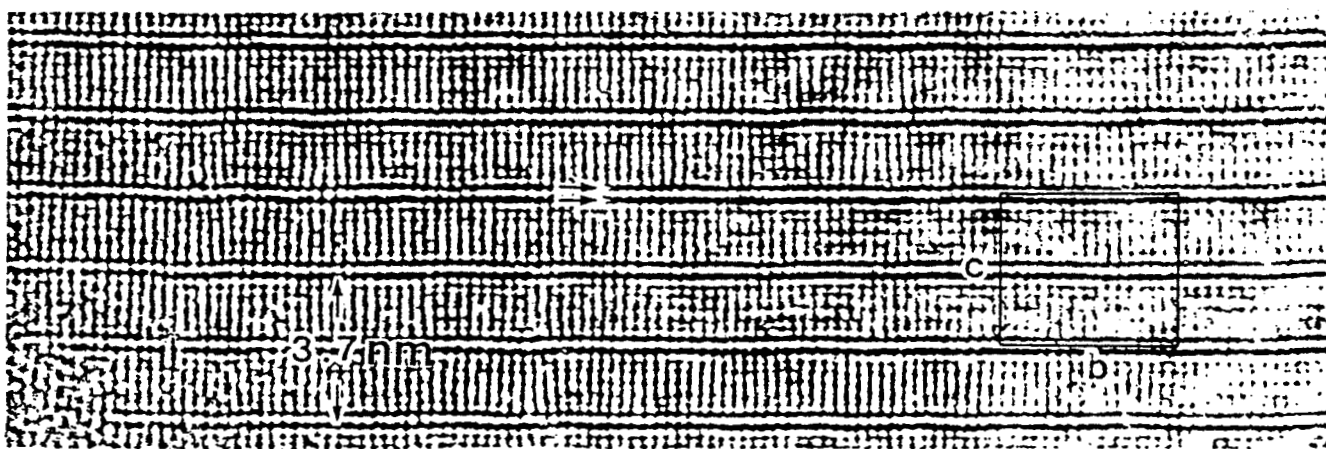


Figure 11. M.E.H.R dans le plan b^*-c^* correspondant à la phase (2223). (Ref.45)

Ce cisaillement est mesuré par l'angle dont on déforme le milieu. Si U est le déplacement des atomes de bismuth, l'angle est U/d où d est l'épaisseur de la couche. L'énergie est donc $(C'/2) (\epsilon')^2$ où C' est la constante élastique et ϵ' est la déformation de cisaillement. La déformation est dans ce cas U/d , elle valait auparavant U/a_0 ; comme a_0 est de l'ordre de 2.7\AA et $d=9,12\text{\AA}$... et puisque C' est deux ou trois fois plus petit que C , on voit bien qu'on aura une énergie plus faible que dans le premier cas. Ces arguments expliquent pourquoi les ondes BiO ont tendance à se décaler d'une demie période.

En ce qui concerne les modulations des plans BiO adjacents, la situation est moins tranchée due au fait que les interactions entre ces plans sont très faibles, la conséquence directe en est l'existence de plan de clivage (001) au milieu de ces plans (55), en effet, dans la phase (2201), le déphasage des ondes de gonflement des blocs consécutifs est compris entre $\pi/3$ et $2\pi/3$, alors que dans les phases (2212) et (2223) celui-ci vaut π . En ce qui concerne les composés substitués, nous allons décrire ci-après les modulations dans le cas de substitution par le plomb, où il intervient un changement qualitatif dans l'arrangement des atomes, les autres substitution par l'Yttrium ou le Lanthane par exemple, ne montre pas de modification des caractéristiques des modulations par rapport aux composés non substitués.

Lorsque l'on substitue une partie des atomes de bismuth par des atomes de plomb, les blocs consécutifs deviennent plus fortement liés et les modulations des plans BiO adjacents sont en phases.

La distance qui sépare deux blocs, n'est pas modulée. Elle est constante le long de la direction de la modulation. Ces matériaux avec du plomb ne se clivent pas facilement, et en microscopie électronique à haute résolution, on ne voit plus d'empilement de couches d'épaisseur différente, c'est à dire chaque bloc voit bien l'autre et il ya une liaison chimique forte entre les blocs. La raison pour laquelle ceci se produit, vient du fait que le plomb est un

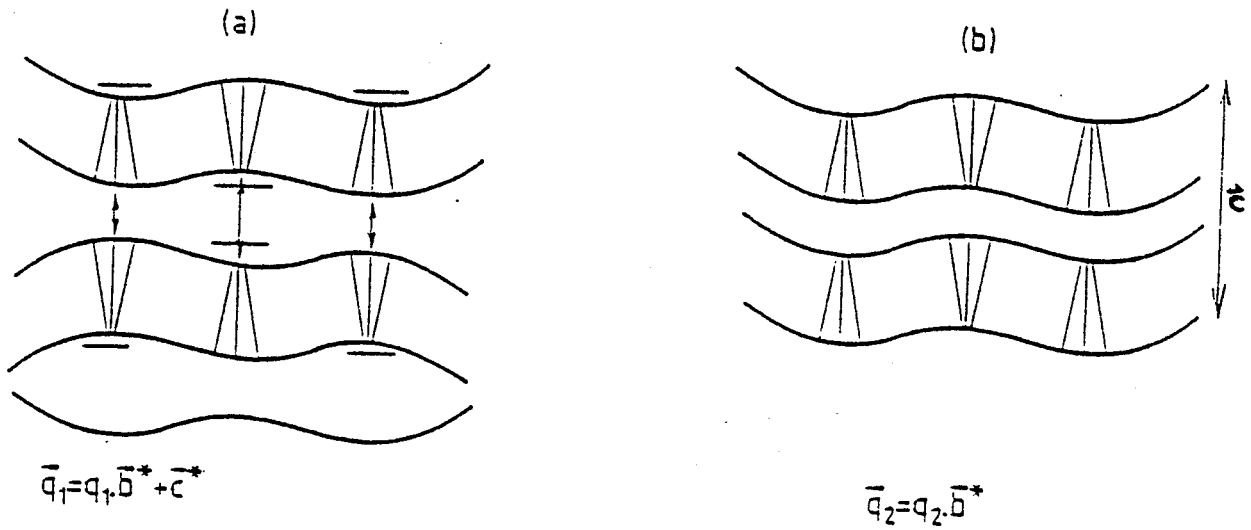


Figure 13. Schéma représentant l'empilement des blocs structuraux:

- (a) L'empilement des blocs est en opposition de phase (modulation type Bi)
- (b) L'empilement des blocs est en phase (modulation type Pb).

(Ref. 56).

élément divalent (Pb^{2+}) qui se substitue à un élément trivalent (Bi^{3+}), ce qui modifie complètement le type de liaison chimique dans les plans et dans les couches. Les liaisons deviennent covalentes. Ceci empêche la distance entre les deux plans de varier. Quand la distance entre les deux blocs ne varie plus, les ondes de gondolement des deux blocs consécutifs se mettent en phase. Ce qui donne un mode d'empilement tout à fait différent de l'autre (c'est à dire du composé de référence).

Ce mode d'empilement a été confirmé par notre équipe. Nos résultats concernant cet aspect seront présentés dans le prochain chapitre.

Signalons enfin quelques résultats obtenus par différents auteurs concernant le composé sans plomb:

Kang et al (49) ont montré que la modulation peut être de trois types, appelés M_1 , M_2 et M_3 . Ces trois modulations sont incommensurables et différent l'une de l'autre par la valeur du vecteur d'onde et de l'intensité des satellites.

En ce qui concerne la modulation M_1 , $\mathbf{q}=0.4\mathbf{b}^*$ tandis que les deux autres modulations M_2 et M_3 correspondent toutes les deux à $\mathbf{q}=0.2\mathbf{b}^*$. Ainsi pour M_2 , seul le premier satellite est intense, alors que pour M_3 plusieurs satellites son intenses. La figure 15. représente ces deux types de modulations (M_1 et M_3).

C. Boulesteix et R. Mokrani (50) ont observé la modulation M_3 et une double modulation M_1 et M_3 comme le montre la figure 16 .

Cette situation a été observée aussi par Li et al (51).

Une autre situation observée par Hewat (52) correspondrait à la superposition des deux modulations dans la même direction (figure 17).

Certaines études (54) ont montré que les deux types de modulations (Type bismuth et Type plomb) peuvent se superposer pour une certaine valeur de la concentration de plomb. Ces résultats découlent de l'étude, par la technique de précession de Burger, de monocristaux de composition Bi_2-

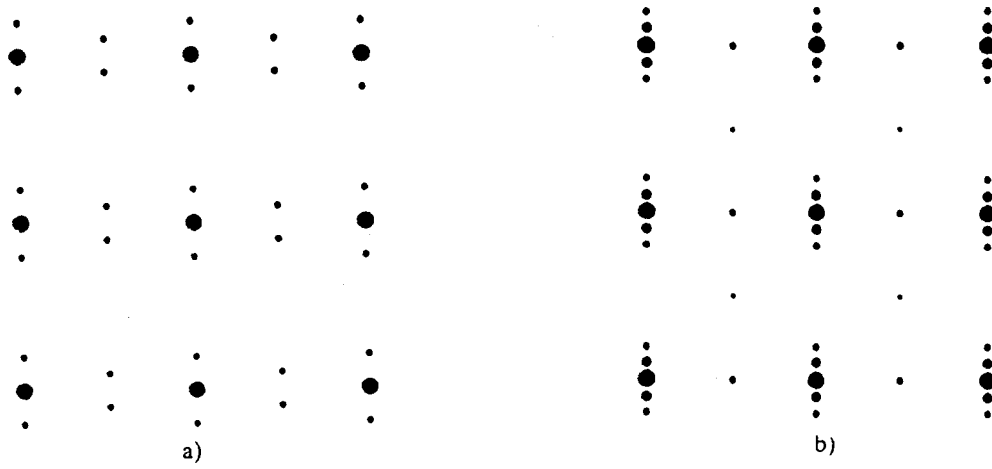


Figure 15. Shéma des modulations M1 (a) et M3 (b). (Ref.52).

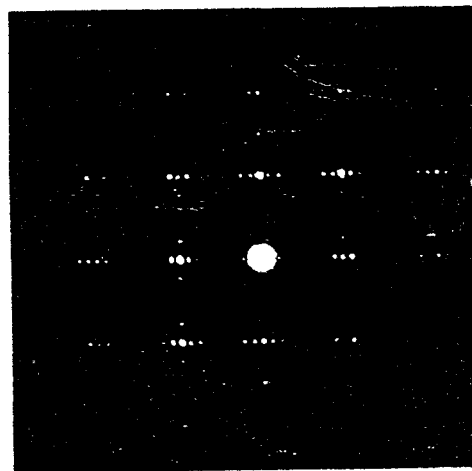


Figure 16. Diffraction d'un cristal présentant une superposition des modulations M1 et M3 à 90°. (Ref.50)

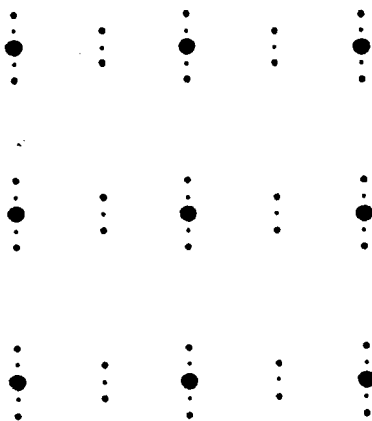


Figure 17. Shéma de la superposition de deux modulations M1 et M3 suivant la même direction.(Ref.52)

$x\text{Pb}_x \text{Sr}_2 \text{Ca}_{1.1} \text{Cu}_2 \text{O}_{6.4}$ avec $0.22 < x < 0.25$. En effet, sur les clichés de diffraction réalisés sur ces monocristaux montrent l'existence de tâches satellites supplémentaires à des positions correspondant à la somme et à la différence des vecteurs d'onde des modulations de type bismuth et type plomb. La figure 18 montre cette situation.

Ces tâches supplémentaires correspondent aux combinaisons:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \text{ et } \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 \text{ où } \mathbf{q}_1 = \delta_1 \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^* \quad (\text{type Bi})$$

$$\text{et } \mathbf{q}_2 = \delta_2 \mathbf{b}^* \quad (\text{type Pb})$$

Ceci a été déterminé par des analyses au microdensitomètre, le long de la direction \mathbf{b} . figure (19) (Ref.54).

Il est difficile, compte tenu de ces combinaisons, d'imaginer comment ces modulations interagissent dans l'espace réel. Pour comprendre cela, il est nécessaire d'observer ces échantillons en microscopie électronique à haute résolution.

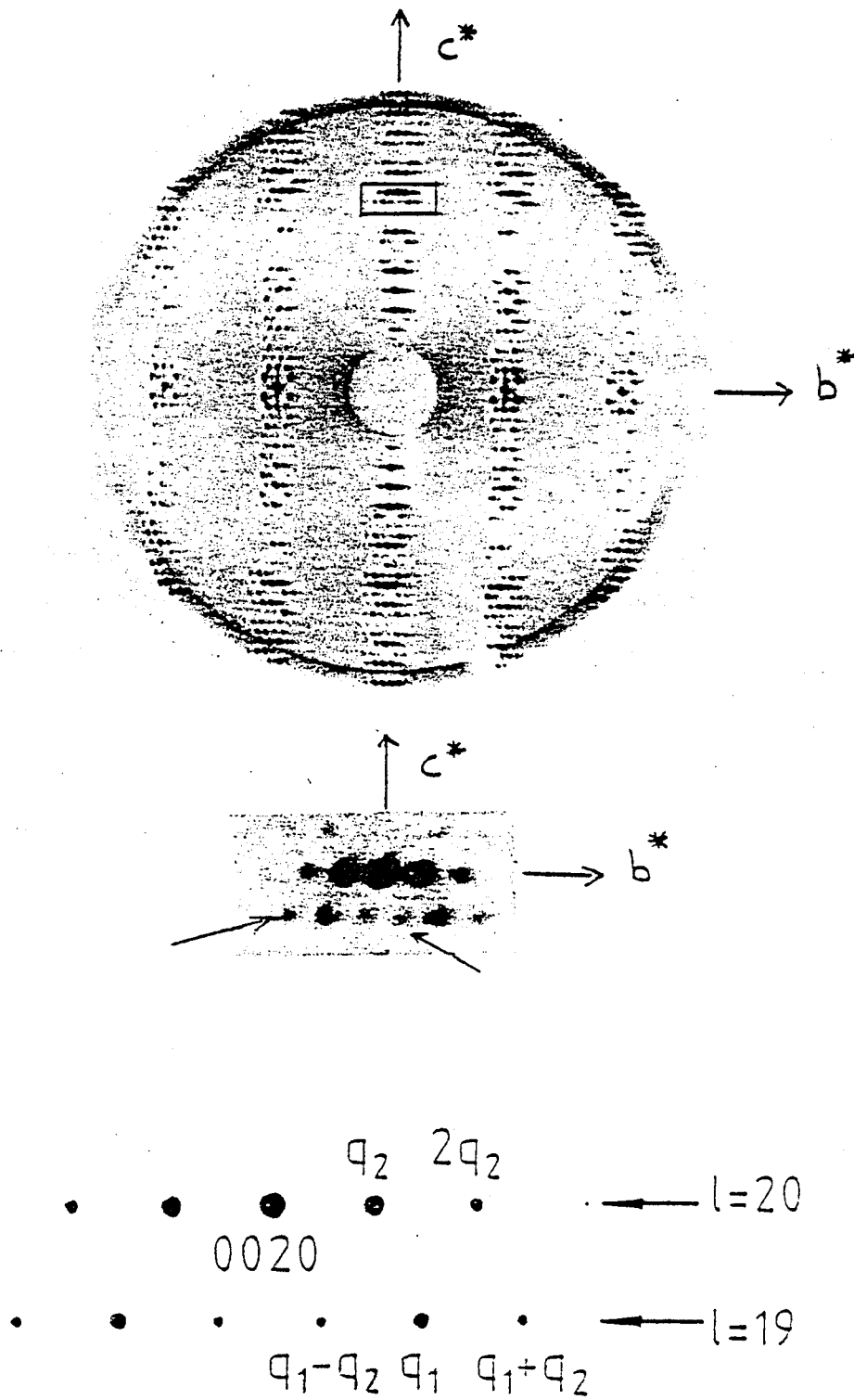


Figure 18. Cliché de précession dans le plan b^*-c^* . Les nouvelles réflexions incommensurables sont indiquées par des flèches. (Ref. 54)

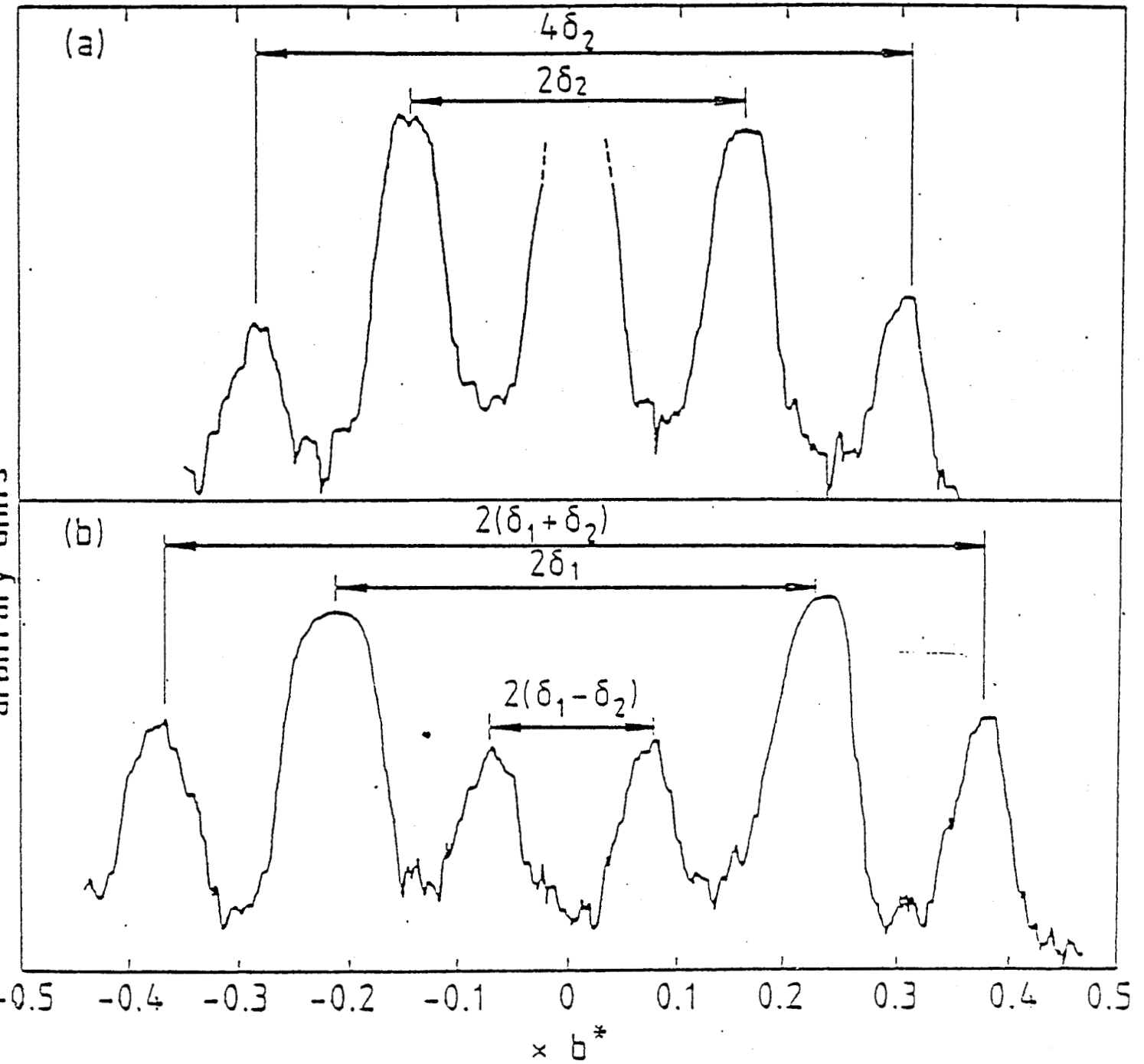


Figure 19. Analyse au microdensitomètre des rangées $l=19$ et $l=20$, suivant la direction b .

(a) $l=19$, analyse des satellites correspondant aux vecteurs d'ondes $\pm q_2$ et $\pm 2q_2$.

(b) $l=20$, analyse des satellites correspondant aux vecteurs d'ondes $\pm q_1$, $\pm(q_1+q_2)$, et $\pm(q_1-q_2)$. (Ref. 54)

REFERENCES

- [1] Berdet, J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. Hewatt, J. Hodeau, M. Marezio, studies of high-temperature superconductors, vol 2, nov science publisher, Ed. A. Nailikax, p.171 (1989).
- [2] Torardi, M. Subramanian, J. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. Mc Carron, K. Morrin, T. Askew, R. Flippen, U. Chowdhry, A. Sleight, Phys. Rev. B 38 p 225 (1989).
- [4] M.A. Subramanian, C.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. S. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight: Science 239 (1988) 1015.
- [5] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, R.M. Fleming, S. H. Clarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewskai, S. M. Zahurak, J. V. Waszezak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, Jr. and W. F. Peck: to be published in Phys. Rev. Lett.
- [6] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Girould and D. M. Hwang: to be published in Phys. Rev. B.
- [7] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenevas, A. W. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Thaience, D. Tranqui: Proc. Interlaken Conf. on High Tc Superconductors, Physica C.
- [8] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, N. Kobayachi, Y. Syono, T. B. Williams and M. Hirabayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988)
- [9] Léo Pierre. Thèse de doctorat (univ. Paris 6) soutenu le 8 Mars 1990 sur " Influence de la substitution du bismuth par le plomb sur les conditions de formation et les caractéristiques structurales des phases supraconductrices $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=2$ et 4).".

- [10] Katsuhiko Imai Japanese Journal of Applied Physics Vol. 27, N. 9 September, 1988 pp. L 1661. L 1664.
- [11] H. G. Von Schnering, L. Walz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller and G. Kámal, Angew. Chem. Int Ed. Engl. 27 (1988) 574.
- [12] P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholena and Tranqui, Physica C 153 - 155 (1988) 623.
- [13] P. Bordet et Al. Physica C 156 (1988) 189 - 192 North - Holland Amsterdam.
- [14] Le Page, W. Mc Kinnon, J Tarasun, P. Barboux, Phys, Rev. B 40 p 6810 (1989).
- [15] J.M. Tarasun^{copy}, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L.H. Greene, M. R. Mc Kurnion, G. W. Hull, M. Giroud, and D. M. Huang, Phys. Rev. B 37 9382 (1988).
- [16] P. Bordet, J.J Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A.W. Hewatt, E.A. Hewatt, J.L.. Hadeau, M. Mauzio, J.L. Tholence, and D. Trongui, Physica C 153 - 155, 623 (1988).
- [17] R. Kawaguchi, S. Sasaki, H. Mukaida and M. Nakao, Jpn. J. Appl. phis. 27, L 1015 (1988).
- [18] R. Withers, J. Anderson, B. Hyde, J. Thompson, L. Wallanberg, J. Fitzgerald, A. Stewart, J. Phys. C 21 p 417 (1988).
- [19] J. Schneck, L. Pierre, J. C. Tolédano, and C. Daguet C. N. E. T Phys. Rev. B 39 9624 (1989).
- [20] H. W. Zandbergen, P. Graen. G. Van Tendeloo, J. Vankandnyt and S. Amelinckn.
Solid state communications, Vol. 66, N°4, pp. 397 - 403, 198.

- [21] T. M. Shaw, S. A. Shivashankar, S. J. La Placa, J. J. Cuomo, T.R. Mc Guire, R. A. Roy, K.H.Kelleher, and D.S. Yu Phys Rev. B Volume 37, Number 16 9856 1988.
- [22] C. H. Chen, D. J. Werder, S. H. Lion, H. S. Chen, and M. Honf Phys.Rev.B Volume 37, number 16 98734 1988.
- [23] R. Ramesh, G. Van Todeloo, and G. Thoma S. M. Phys. Leh. 53 (22), 28 novembre 1989.
- [24] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, Jpn. Appl. Phys. 28 p946 (1989).
- [25] M. Onoda, M. Sato, Solid State Commun. 67 p799 (1988).
- [26] Y. Gao, P. Lee, J. Ye, P. Bush, V. Petricek, P. Coppens, Physica C 160 p431 (1989).
- [27] Y. Gas, P. Lee, P. Coppens, M. Subramanian, A. Sleight, Science 24 p954 (1988).
- [28] N. Yamamoto, Y. Hirotsu, Y. Nakamura, S. Nagakura, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p598 (1989).
- [29] T. Shaw, S. Shivashankar, S. La Placa, J. Cuomo, T. Mc Guire, R. Roy, K. Kelleker, D. Yee, Phys. Rev. B 37 p9856 (1988).
- [30] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 27 p372 (1988).
- [31] Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nosaki, A. Umezono, E. Takayama, S. Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 27 p1241 (1988).
- [32] S. Ikeda, J. Sato, K. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p1398 (1989).
- [33] R. Ramesh, C. Herington, G. Thomas, S. Green, C. Jiang M. Rudee, H. Luo, Appl. Phys. Lett. 53 p615 (1988).
- [33] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jap. J. Appl. Phys. Lett. 53 p615 (1988).

- [34] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jap. J. Appl. Phys. 27 p209 (1988).
- [35] S. Ikeda, H. Ichinose, H. Maeda, Y. Ishida, K. Ogawa, (Preprint).
- [36] J. M. Tarascon, Y. Le Page, L. Green, B. Bagley, P. Bardoux, D. Hwang, G. Hull, W. Mc Kinnon, M. Giroud, Phys. Rev. B 38 p2504 (1988).
- [37] R. Gava in " High Temperature Superconductivity " Edited by J. Muller and J. Olsen (North Holland 1988) p560.
- [38] A. Oota, K. Ohba, A. Ishida, A. Kirigashi, K. Iwasaki, H. Kuwajima, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p171 (1989).
- [39] T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 p2055 (1988).
- [40] A. Ito, M. Matsuda, Y. Iwai, M. Ishi, M. Takata, T. Yamashita, H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p380 (1989).
- [41] T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara, H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p595 (1989).
- [42] T. Ishida, T. Sakuma, T. Sasaki, Y. Kawada, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p559 (1989).
- [43] R. Ramesh, G. Van Tendeloo, G. Thomas, S. Green, H. Luo, Appl. Phys. Lett. 53 p2220 (1989).
- [44] C. Chen, D. Werder, G. Espinosa, A. Cooper Phys. Rev. B 39 p4686 (1989).
- [45] Shozo Ikeda, Katsumi Aota, Takeshi Hatano and Keiichi Ogawa, J. Journal of Appl. Phys. Vol. 27, N° 11, November, 1988.
- [46] J. G. Wen, C. Y. Yang, Y. F. Yan, and K. K. Fung, Phys. Rev. B Volume 42 N° 7 p 4117 (1990).
- [47] Y. Hirotsu, O. Tomioka, N. Yamamoto, Y. Takamura, S. Nagakoura, Y. Iwai, M. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p 1783 (1989).

- [48] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, A. Smit and G. Van Tendeloo. *Physica C* 168 (426 - 449) (1990).
- [49] Kang Z. C, Monnereau O, Remy F, Spas S, Casalot A, Sorbier J. P, Fournel A. and Boulesteix C. *J. Phys. France* 50 (1989) 1227.
- [50] R. Mokrani, M. BenSalem, O. Monnereau, F. Remy, G. Vacquier et C. Boulesteix *Revue Phys. Appl.* 25 (1990).
- [51] Li. G. Q. , Chenc. , Yang D. , Lif. H. , Yao Y. S. , Ran Z. Y. , Wang W. K. et Zhao Z. X. , *Z. Phys. B Condensed Matter* 74 (1989) 165.
- [52] Hewatt, colloque A. R. C. *Microstructure des supraconducteurs à haute température critique*, Giens (1989).
- [53] L. Pierre, J. Schneck, D. Morin, J. C. Tolédano, J. Primot, C. Daguet, H. Savary (*Journal of Applied Physic* (1990).
- [54] L. Pierre, J. Schneck, J. C. Tolédano, C. Daguet *Phys. Rev. B* 41 p 766 (1990).
- [55] Hewatt *Jap. Journ. Applied Phys.* (1989).
- [56] J.C Tolédano, L. Pierre, J. Schneck, L. Pierre In "Geometry and Thermodynamics" Ed. J.C Tolédano, P 335. Plenum Press, New York. (1990).

CHAPITRE 3

ETUDE EXPERIMENTALE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE DES PARAMETRES DE MODULATION DES COMPOSES $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$

3.1. Introduction

L'étude expérimentale que nous avons entreprise sur la famille des composés supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, a pour objectif la caractérisation structurale des différentes phases supraconductrices qui existent dans cette famille de matériaux.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, essentiellement par microscopie électronique en transmission sur les phases (2201), (2212) et (2223) décrites précédemment.

La microscopie électronique offre le double avantage de travailler en mode diffraction et mode image. La diffraction des électrons donne une

représentation du réseau réciproque, et nous permet d'obtenir des renseignements sur la symétrie cristalline. Le mode image nous donne une représentation dans le réseau direct. Nous pouvons coupler ces deux modes (diffraction- image) pour travailler soit en champ clair soit en champ sombre. Le champ clair est obtenu en sélectionnant dans le diagramme de diffraction le faisceau transmis, ce qui permet d'obtenir des contrastes. Ces derniers nous donnent des informations sur les défauts du cristal (maclage)... Par contre le champ sombre est obtenu en sélectionnant un faisceau diffracté. Le microscope électronique en transmission va au-delà de ces deux modes, et permet de visualiser les arrangements cristallins à l'échelle atomique, cette technique s'intitule microscopie électronique à haute résolution (MEHR). Les observations en MEHR sur les composés au bismuth seront présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

3.2. METHODES EXPERIMENTALES POUR L'ELABORATION DES COMPOSES Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Les échantillons que nous avons utilisés ont été élaborés par le groupe des transitions de phases du C.N.E.T. Bagneux (Centre national d'études des télécommunications) (J.C. Tolédano, J. Schneck).

Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes méthodes utilisées pour élaborer la famille Bi- Sr- Ca- Cu- O.

3.3. Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés se présentent sous trois formes: céramiques, monocristaux et couches minces. Le groupe du C.N.E.T, par différentes méthodes, a essayé d'optimiser l'élaboration de ces échantillons (1). Le problème majeur rencontré lors de l'élaboration de ces échantillons, est la difficulté d'isoler les différentes phases (problèmes d'intercroissance).

* Les céramiques

En ce qui concerne la préparation des céramiques, le groupe du C.N.E.T a utilisé comme produits de base les oxydes de bismuth, de plomb, de cuivre et de carbonates de calcium et de strontium (1).

La méthode consiste à calciner les carbonates à une température de 1250°C afin de les décomposer. Ces derniers se transforment en poudres et sont ensuite mélangés aux oxydes métalliques dans la composition nominale $\text{Bi}_{2-x} \text{Pb}_x \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10-x/2}$.

L'ensemble est broyé et soumis à une température de réaction comprise entre 850°C et 870°C pendant cinq heures, le produit est ensuite compacté sous une pression de 10 tonnes, puis recuit à l'air. Lorsque le mélange ne contient pas de plomb, la phase (2212) est obtenue pratiquement pure. En ce qui concerne la phase (2223), le problème rencontré lors de l'élaboration chimique de ce composé est la difficulté à obtenir cette phase à l'état pure. Des études effectuées (7-9), montrent que les paramètres déterminants pour l'obtention de cette phase sont, d'une part le mode de préparation chimique, et d'autre part les conditions de recuits.

Cava et al (10) ont montré que la substitution du bismuth par le plomb favorise la croissance de la phase (2223), la proportion volumique maximale de la

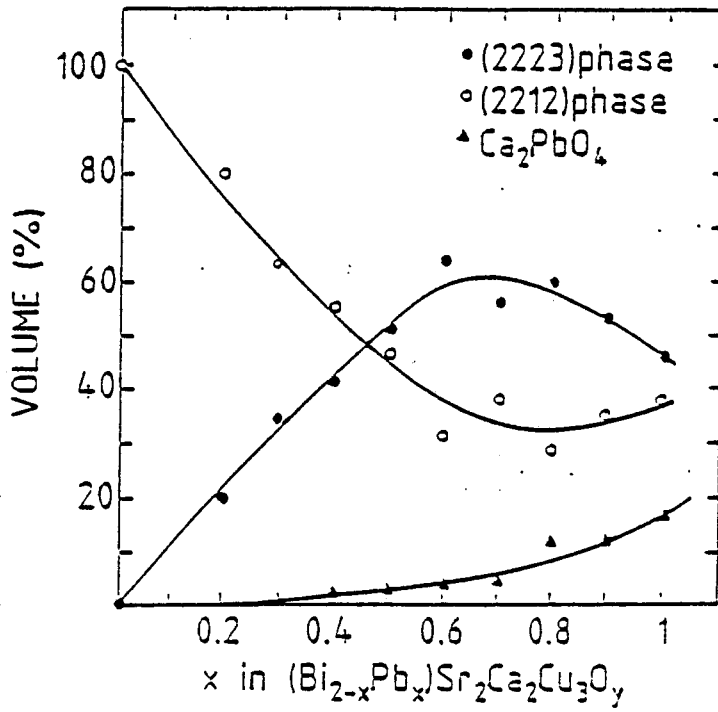


Figure 1. Proportions volumiques des phases (2212), (2223), et (Ca_2PbO_4) , en fonction de la concentration en plomb x dans des céramiques de compositions nominales

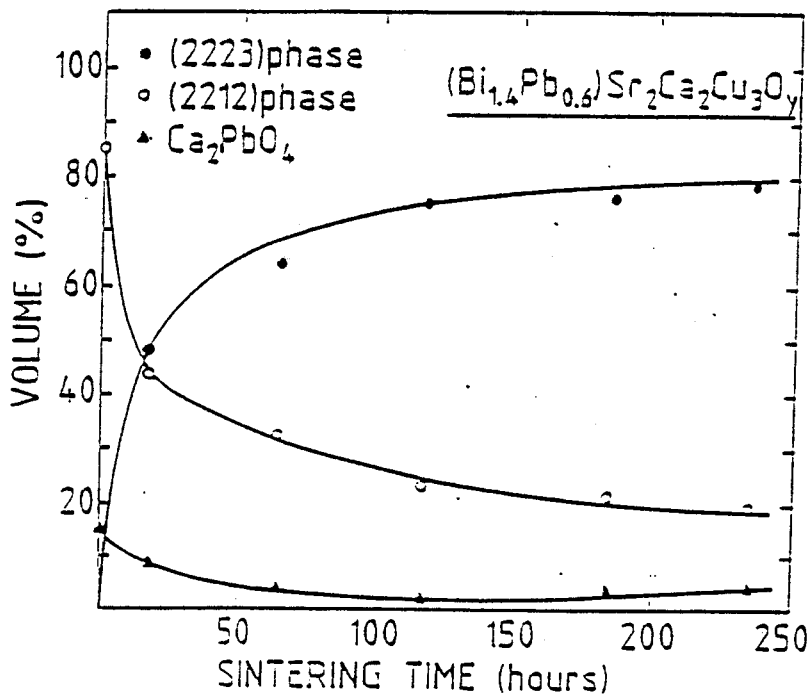
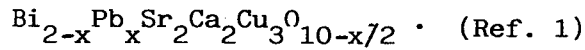
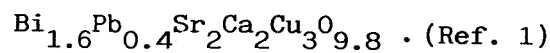


Figure 2. Evolution des proportions de phases (2212), (2223), et Ca_2PbO_4 en fonction de la durée du recuit à 880°C pour une céramique de composition nominale



phase (2223) de l'ordre de 60% est obtenue pour une concentration nominale en plomb d'environ 0.6, les phases restantes sont la phase (2212) pour un peu moins que 40%, et une phase parasite constituée de plombate de calcium Ca_2PbO_4 (figure 1). Certaines études (11,12) ont montré que le paramètre essentiel qui favorise la formation de la phase (2223) est lié à la température de recuit. D'autres travaux (13-15) précisent que pendant le recuit, il est nécessaire de faire des broyages intermédiaires, ce qui a pour effet d'accroître la proportion de cette phase. Enfin, l'équipe du C.N.E.T à Bagnoux (16), par une méthode particulière a pu obtenir plus de 95% de la phase (2223). Ainsi pour une composition nominale $\text{Bi}_{1.6} \text{Pb}_{0.4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9.8}$ et un temps de recuit de 238h à 880°C , la proportion de la phase (2223) augmente au détriment des autres phases et atteint 80% (figure 2).

Les mêmes auteurs ont remarqué que des broyages intermédiaires pendant la phase du recuit, réamorçent la réaction chimique de formation de la phase(2223), mais favorise également la croissance de la phase parasite le PbO_4 . Toutefois, la phase(2223) presque pure a pu être obtenue après quatre recuits successifs de 30h entrecoupés de trois broyages intermédiaires , et ceci pour des concentrations nominales en plomb compris entre 0.3 et 0.4.

La phase (2201) est obtenue à partir de la composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$.

* LES MONOCRISTAUX

En ce qui concerne l'élaboration de monocristaux des composés de bismuth, l'équipe du C.N.E.T a utilisé une méthode de bain fondu qui consiste à amener le mélange d'oxydes de base au-dessus de son point de fusion, puis par un refroidissement lent de récupérer du bain solidifié les cristaux qui ont poussé au cours de la solidification. Les produits de base sont identiques à

ceux utilisés pour les céramiques. Le mélange de composition $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x/2}$ est recuit pendant cinq heures à une température de 870°C . Ce traitement produit la phase (2212). La poudre obtenue est broyée et, ensuite mélangée à un excès d'oxyde de cuivre. Pour la cristallogénèse de la phase (2212), l'équipe du C.N.E.T a suivi un cycle thermique représenté sur la figure 2 ci- dessous (1).

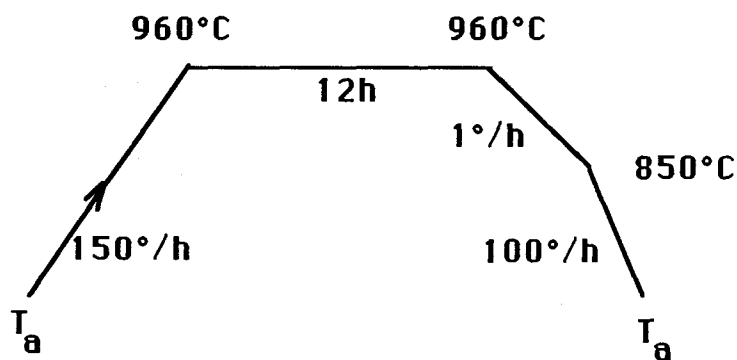


Figure 2 Le sens de la flèche décrit ce cycle

* LES COUCHES MINCES

Les couches minces ont été obtenues par la technique de l'ablation laser. Le dépôt a été obtenu au moyen du rayonnement à 0.53 micron d'un laser YAG comprenant un doubleur de fréquence, et fournissant 10 impulsions par seconde d'une énergie de $\sim 400\text{mJ}$ avec une durée de 12ns . L'équipe du C.N.E.T a utilisé une cible fixe de composition $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, et des substrats de MgO placés sur un porte substrat non chauffé.

Un recuit a été effectué à 850°C, dans l'air pendant une durée comprise entre 6 et 17 heures pour les couches d'épaisseurs comprise entre 0.2 et 1 micron.(5)

3.4. Etude de la famille $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+4}$ par diffraction électronique

Pour cette étude, nous avons utilisé plusieurs types de microscopes électroniques.

-Le philips EM 301. (100KV) (équipé d'un porte échantillon refroidissant à la température de l'azote liquide) du laboratoire des transitions de phases. Amiens.

-Jeol 2000 FX. (200KV) du C.E.C.M. Vitry sur Seine.

- Jeol 200 CX. (Top and side entry) (200KV) du C.E.M.E.S. Toulouse.

- Jeol 400 CX. (400KV) du C.E.N.G. Grenoble.

3.4.1- Méthode de préparation des échantillons:

Les observations ont été faites tout d'abord sur des céramiques de composition nominale $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca} \text{Cu}_2 \text{O}_x$ non dopées, puis sur des céramiques dopées au Pb, de différentes compositions:

$\text{Bi}_{1.5} \text{Pb}_{0.5} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$ et $\text{Bi}_{1.5} \text{Pb}_{0.2} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$ L'échantillon est broyé dans un mortier en agate en présence de solvant (par exemple l'éthanol). Le mélange est versé dans un tube à essai puis les particules sont dispersées sous l'action des ultrasons. Après avoir laissé sédimenter les particules pendant quelques minutes, à l'aide d'une pipette on prend quelques gouttes de la solution qui se trouve à la surface afin d'avoir des cristaux suffisamment minces. Enfin, on dépose ces gouttes sur une grille de

microscopie électronique carbonnée, pour faire des observations au microscope électronique en transmission.

3.4.2- Observations au microscope électronique à balayage

Les clichés représentés sur la figure (3) ont été obtenus au microscope électronique à balayage. Ceci montre la morphologie des grains d'une céramique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Les grains sont en forme de plaquettes et montrent une structure en feuillets.

3.4.3- Observations au microscope électronique en transmission

Nous avons commencé tout d'abord à faire des observations en mode image sur des céramiques non dopées (Bi- Sr- Ca- Cu-O) puis dopées au Plomb (Bi- Pb- Sr- Ca- Cu- O). Le microscope électronique utilisé est le philips EM 301 fonctionnant à 80KV. Les grains suffisamment minces sont repérés pour faire de la diffraction. Sur une céramique de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ contenant la phase (2212), nous avons obtenu à l'ambiante le cliché de diffraction représenté sur la figure 4. C'est un cliché d'un plan (001)* du réseau réciproque de ce composé.

Nous distinguons deux types de taches:

1- Les taches principales, ou taches de Bragg du réseau non distordu.

2- Les taches satellites, qui révèlent la présence d'une modulation incommensurable dont le vecteur d'onde peut s'écrire de la façon suivante $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$.

Cette modulation est incommensurable suivant l'axe b^* , puisque le paramètre δ_1 est un nombre irrationnel, dont la valeur mesurée sur le cliché de diffraction est proche de 0.21, par conséquent la longueur d'onde de la

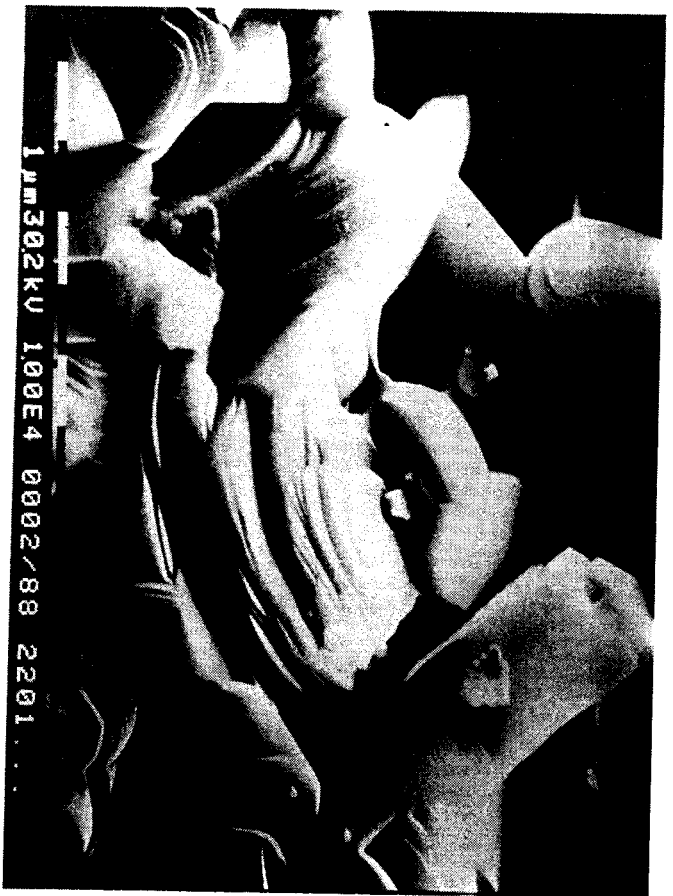


Fig. 3

Microscopie électronique à balayage sur une céramique de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ montrant la morphologie des grains

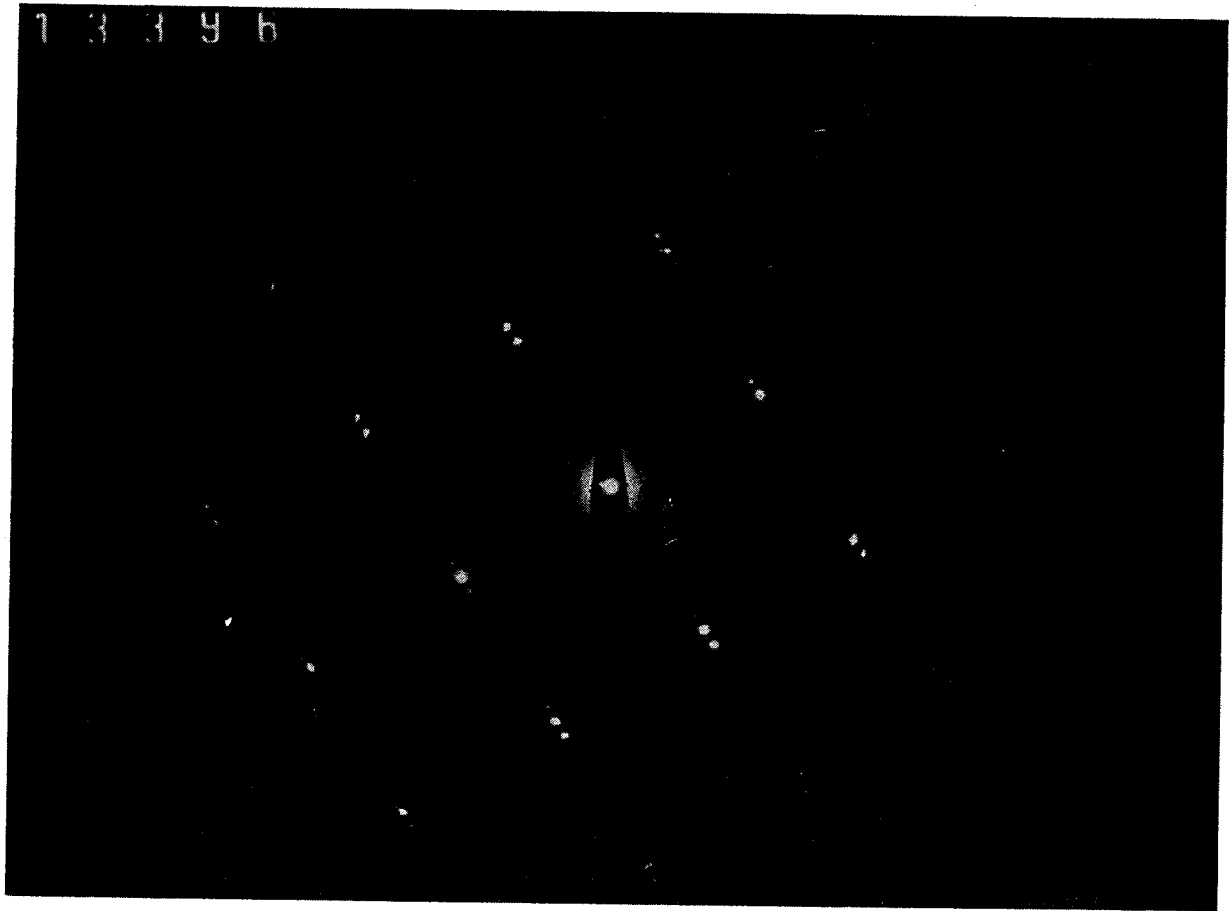


Figure 4 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan a^*-b^* ,
 $(001)^*$ sur une céramique de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$
 La modulation est du type $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$ avec $\delta_1 = 0,21$

modulation est approximativement égale à cinq fois le paramètre de maille ($b=5.4\text{\AA}$).

Dans le cas des échantillons de céramiques substituées au plomb de composition $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$ et $\text{Bi}_{1.5} \text{Pb}_{0.2} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$, la situation est quelque peu différente, et illustrée sur la figure 5. En effet, nous pouvons observer sur ce cliché:

1- Les taches principales qui représentent les taches de Bragg du réseau non distordu.

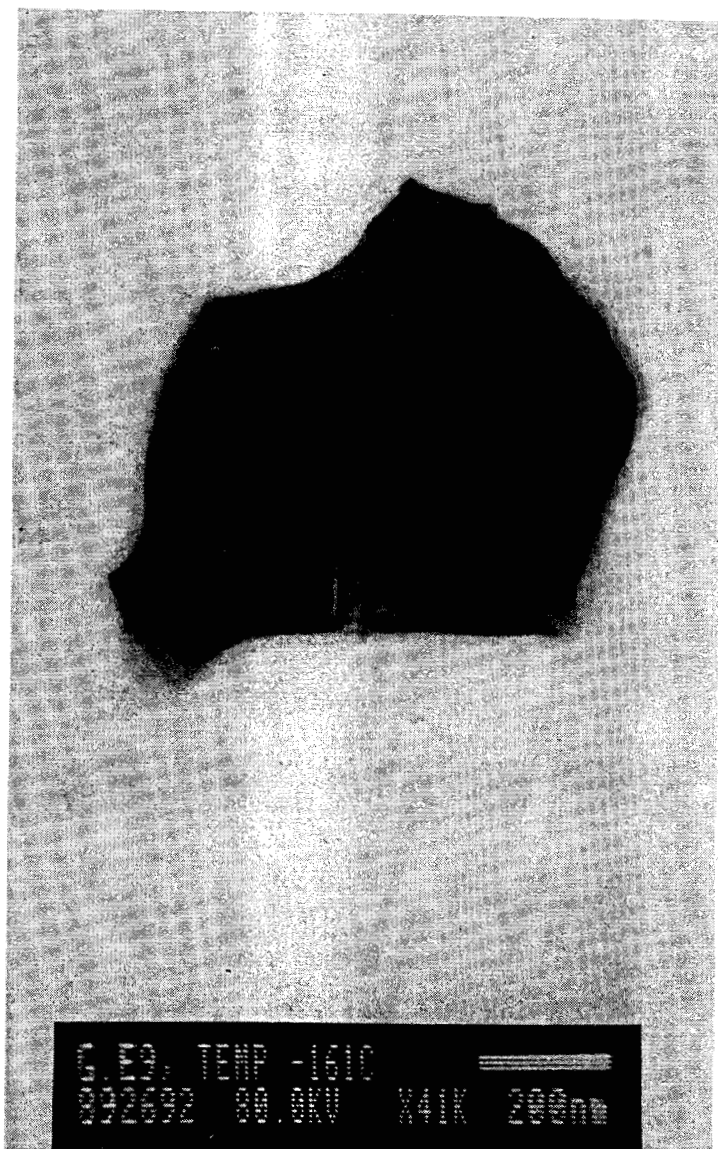
2- Les taches satellites du premier ordre associées au vecteur d'onde incommensurable $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$. ($\delta_1=0.21$)

3- Un second type de taches satellites associées au vecteur d'onde $q_2 = \delta_2 b^*$ ($\delta_2=0.14$).

Dans le schéma standard des systèmes incommensurables, le paramètre d'incommensurabilité δ décroît lorsque la température diminue, pour se fixer sur une valeur rationnelle dans la phase d'ancrage.

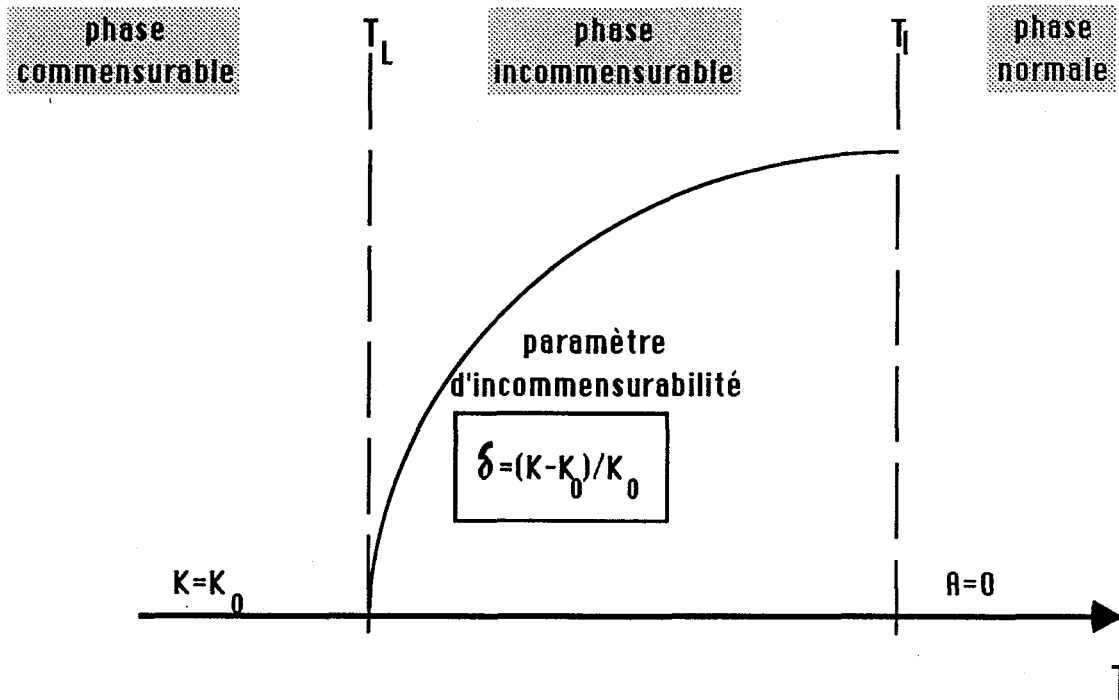


a)



b)

Figure 5 a) Diagramme de diffraction électronique dans le plan a^*-b^* ,
 $(001)^*$ sur une céramique de composition $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
 Les modulations sont du type : $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$ ($\delta_1 \approx 0,21$)
 $q_2 = \delta_2 b^*$ ($\delta_2 \approx 0,14$)
 b) grain correspondant



Variation du paramètre d'incommensurabilité dans une phase incommensurable.

- Près de T_L : régime soliton
- Près de T_I : régime sinusoidal

Ceci nous a conduit à étudier le comportement du vecteur d'onde de la modulation en fonction de la température. Pour cela, nous avons utilisé le microscope électronique Philips EM 301 de notre laboratoire, ainsi que le microscope 2000FX du C.E.C.M de vitry fonctionnant sous une tension d'accélération des électrons de 80KV. Ces microscopes sont équipés d'un système de refroidissement à azote liquide ; permettant de descendre en température jusqu'à environ 100°K.

3.5- Résultats et discussion

Le diagramme de diffraction électronique correspondant à l'échantillon de composition nominale $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca Cu}_2 \text{O}_x$ a été obtenu vers 110 K, 173 K, 223 K et 300 K (figure 6).

Le paramètre de la modulation incommensurable δ_1 de vecteur d'onde $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$, est indépendant de la température, ce qui confirme le travail de Takenada et al (2), la valeur estimée de δ_1 est de l'ordre de 0.215 ± 0.003 (figure 7). En ce qui concerne le composé substitué au plomb, la situation est similaire.

Dans la céramique de composition nominal $\text{Bi}_{1.8} \text{Pb}_{0.2} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$, les paramètres de modulation δ_i (mesurés $\delta_1 = 0.23$ et $\delta_2 = 0.15$ (figure 8), ont été observés à différentes températures entre l'ambiante et 110 K.

L'échantillon est refroidi à 110 K et chauffé jusqu'à 300 K, ensuite refroidit à 110 K. Les valeurs du vecteur d'onde de modulation sont indépendantes de la température, et il n'y a pas d'hystérésis.

Le fait que les vecteurs d'onde de la modulation soient indépendants de la température, semble en désaccord avec le schéma standard décrit pour les systèmes incommensurables (3), qui montre l'existence de trois phases, la phase normale de haute symétrie, la phase incommensurable où le vecteur d'onde dépend de la température, et une phase commensurable de basse symétrie. Cependant, la situation dans le composé au bismuth est différente, puisque la phase haute symétrie est virtuelle.

En ce qui concerne la relation entre la concentration en plomb et les valeurs des paramètres de modulations, la situation est plus contrastée puisque la valeur du paramètre δ_1 de la modulation de "type bismuth" est indépendante de la concentration en plomb du matériau, contrairement au paramètre δ_2 de la modulation de "type plomb". Ainsi

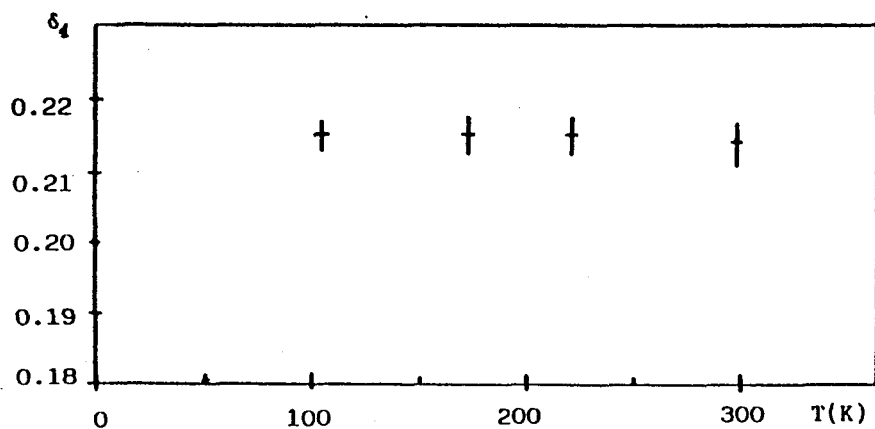


Figure 7 : Variation du paramètre de modulation de type bismuth (δ_1) en fonction de la température (Ref. 6)

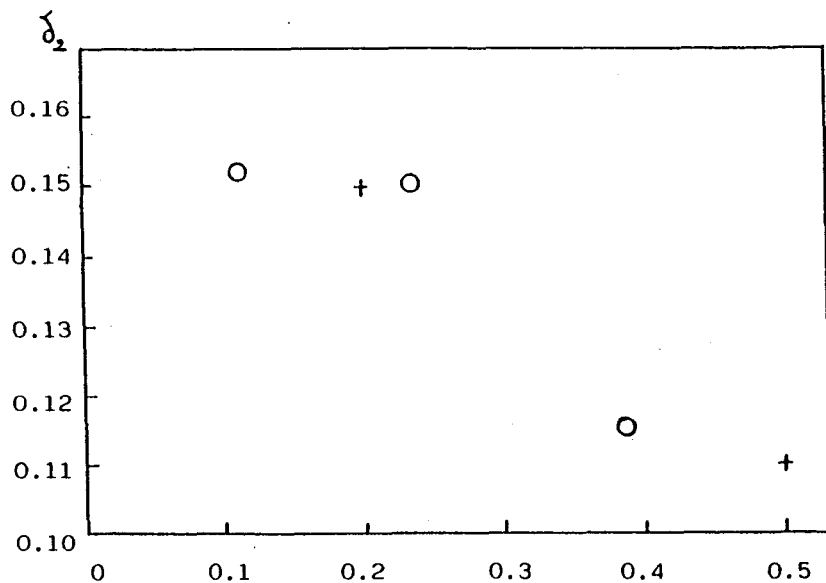
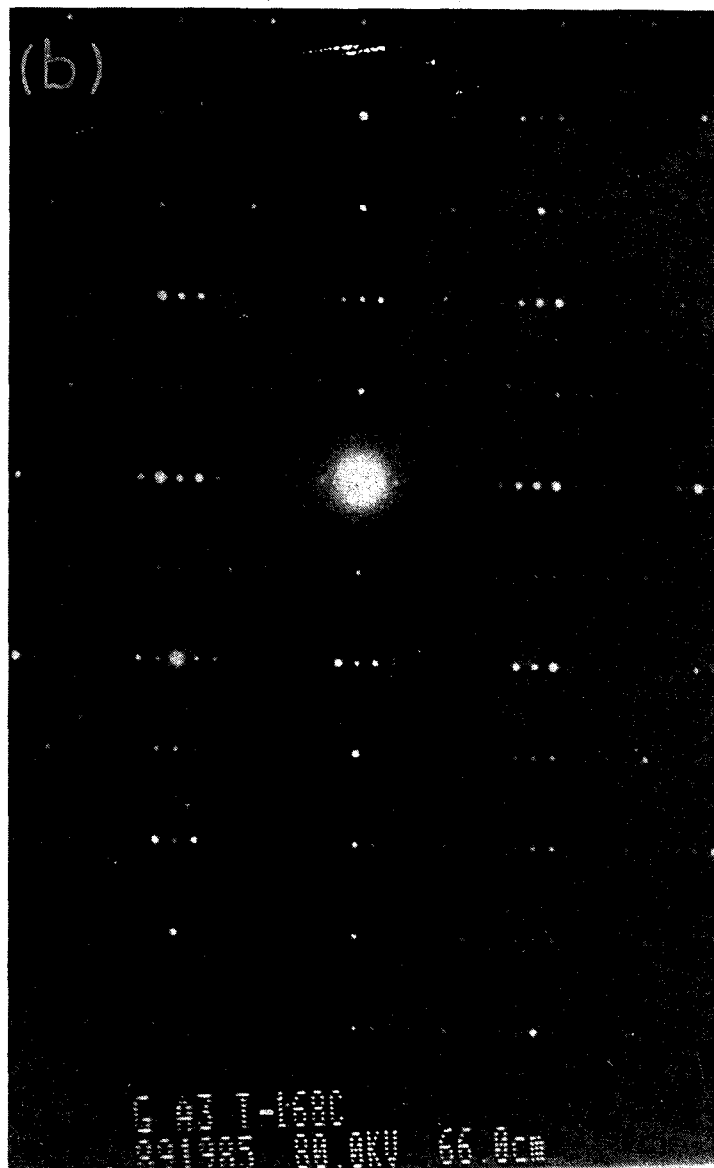
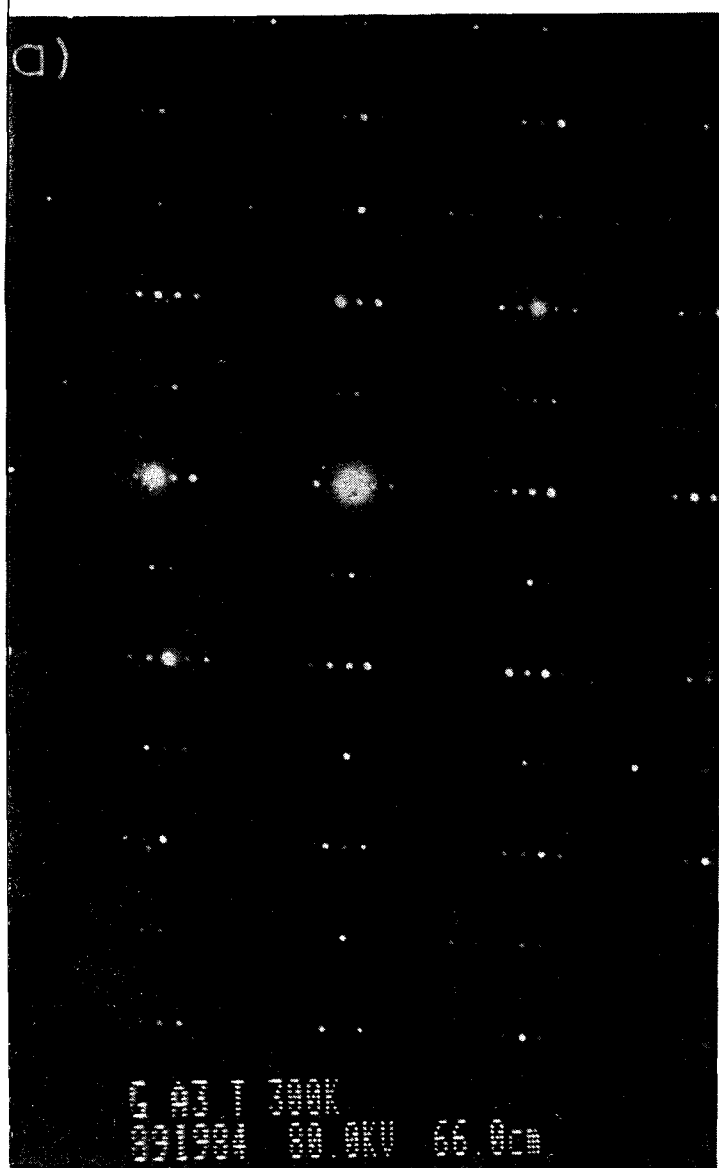


Figure 10 : Variation du paramètre de modulation de type plomb (δ_2) en fonction de la concentration en plomb.

+ : résultats de microscopie électronique (laboratoire des Transitions de Phases - Amiens) (Ref. 6)

o : résultats de rayons X (ref : 4)



a)

b)

Figure 6 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan a^*-b^* ,

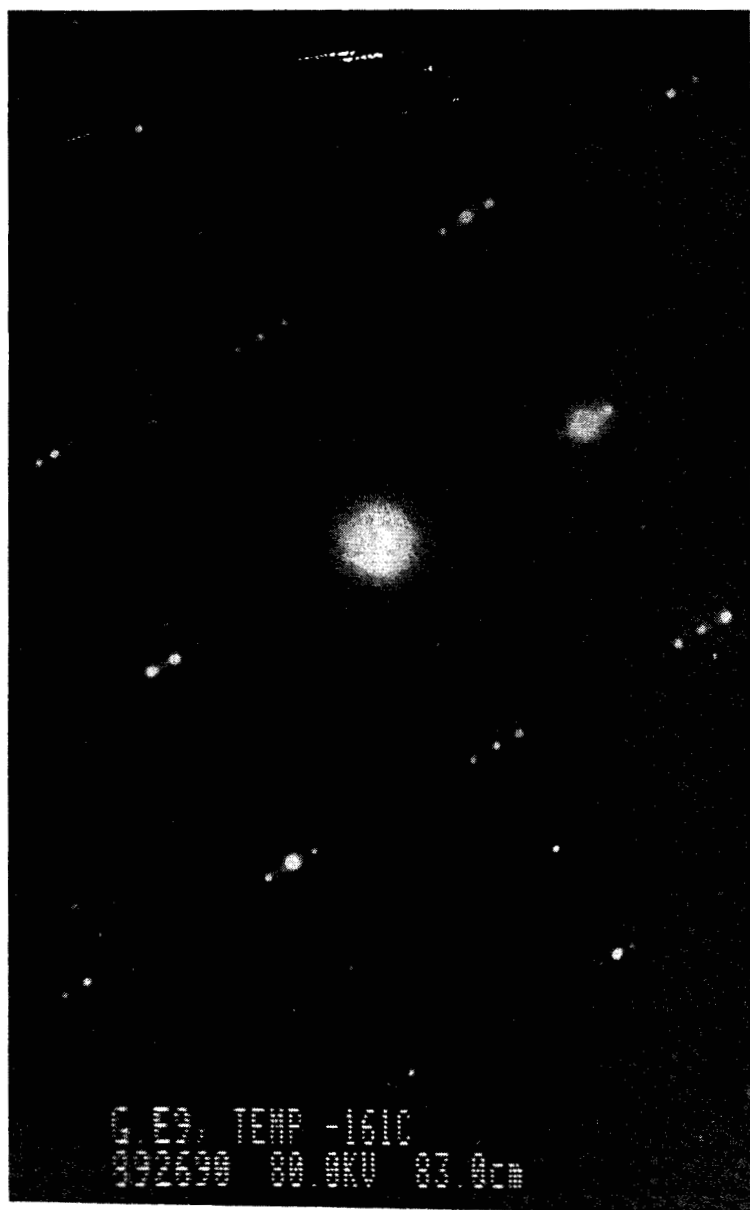
(001)* sur une céramique de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

à :

a) $T = 300 \text{ K}$	$\delta_1 = 0,21$
b) $T = 105 \text{ K}$	$\delta_1 = 0,21$



a)



b)



Figure 8 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan a^*-b^* ,
 $(001)^*$ sur une céramique de composition $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ à

a) $T = 300 \text{ K}$

$\delta_1 \approx 0,23$ $\delta_2 \approx 0,15$

b) $T = 112 \text{ K}$

$\delta_1 \approx 0,23$ $\delta_2 \approx 0,15$

dans la céramique de composition nominal $\text{Bi}_{1.5} \text{Pb}_{0.5} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$, le paramètre δ_2 vaut 0.11 (figure 9).

Cette valeur confirme le fait que la modulation de "type plomb" dépend de la concentration en plomb (figure 10). Le paramètre δ_2 de la modulation décroît quand la concentration en plomb augmente.

Les difficultés liées à l'obtention de la phase (2223) pure font que très peu d'études lui ont été consacrées et sa structure incommensurable est mal connue. Toutefois, l'équipe du C.N.E.T, avec qui nous collaborons, a pu, par la mise en oeuvre d'une méthode de préparation particulière, obtenir des céramiques contenant plus de 95% de la phase (2223), sur lesquelles nous avons fait des observations au microscope électronique en transmission (Philips EM 301) sous une tension de 80KV. D'autre part, le fait que les phases (2212) et (2223) ne se distinguent l'une de l'autre que par un paramètre de réseau, différent suivant l'axe c de la structure orthorhombique, implique qu'il est nécessaire d'effectuer des observations dans des plans cristallographiques contenant l'axe c. La méthode de broyage est alors inadaptée, car les grains ont tendance à être toujours perpendiculaires à l'axe c; pour cette raison, nous avons observé des céramiques amincies par bombardement ionique de manière à faire apparaître des grains orientés convenablement.

La diffraction électronique de cette céramique de formule chimique $\text{Bi}_{1.4} \text{Pb}_{0.6} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$ est obtenue dans le plan a^*-b^* , et représentée sur la figure (11). Les paramètres de modulation mesurés sur le cliché donnent $\delta_1=0.23$ et $\delta_2=0.12$.

Cette préparation a été donc faite sur la même céramique de formule chimique $\text{Bi}_{1.4} \text{Pb}_{0.6} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$. Nous avons pu repérer un grain préorienté selon presque le plan b^*-c^* ; il s'agit du plan (110). Le microscope

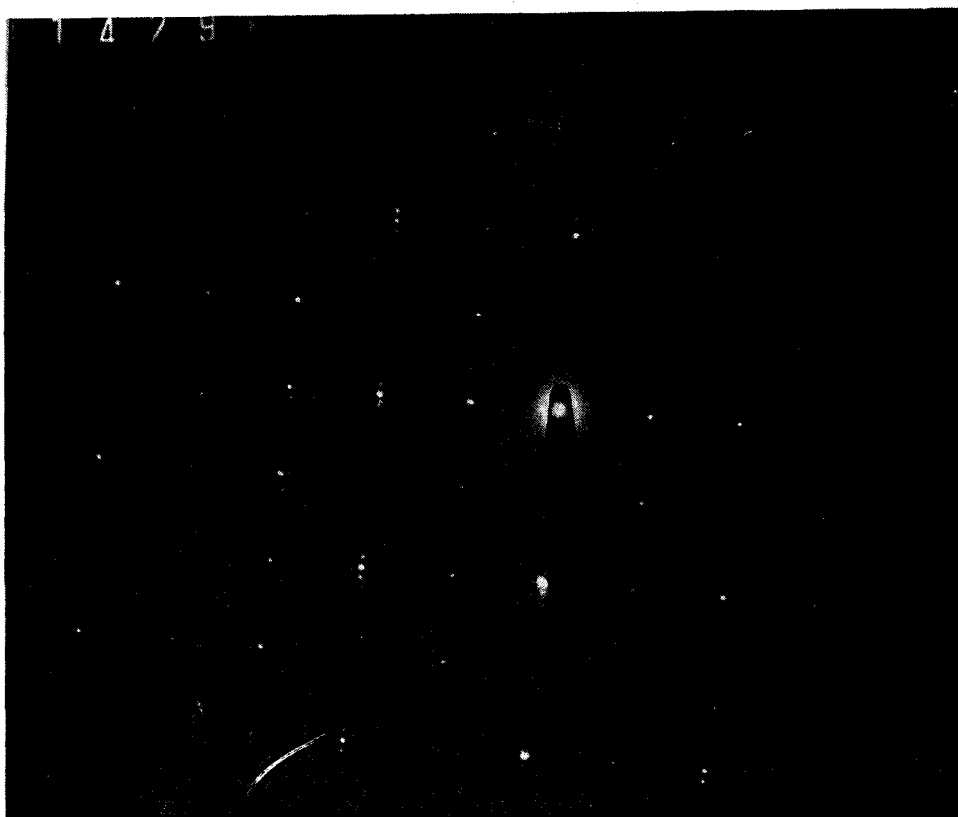


Figure 9 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan a^*-b^* ,
(001)* sur une céramique de composition $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
La valeur de la modulation type Pb est : $\delta_2 \approx 0,11$



Figure 11 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan a^*-b^* ,
(001)* sur une céramique de composition $\text{Bi}_{1,4}\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
Les paramètres de modulation calculés :

$$\delta_1 \approx 0,23$$

$$\delta_2 \approx 0,11$$

utilisé dans ce cas est le Jeol 400CX du C.E.N.G à Grenoble fonctionnant à 400KV. La haute résolution concernant ce composé est présentée dans le chapitre 5.

3.5.1. Résultats concernant la phase (2201)

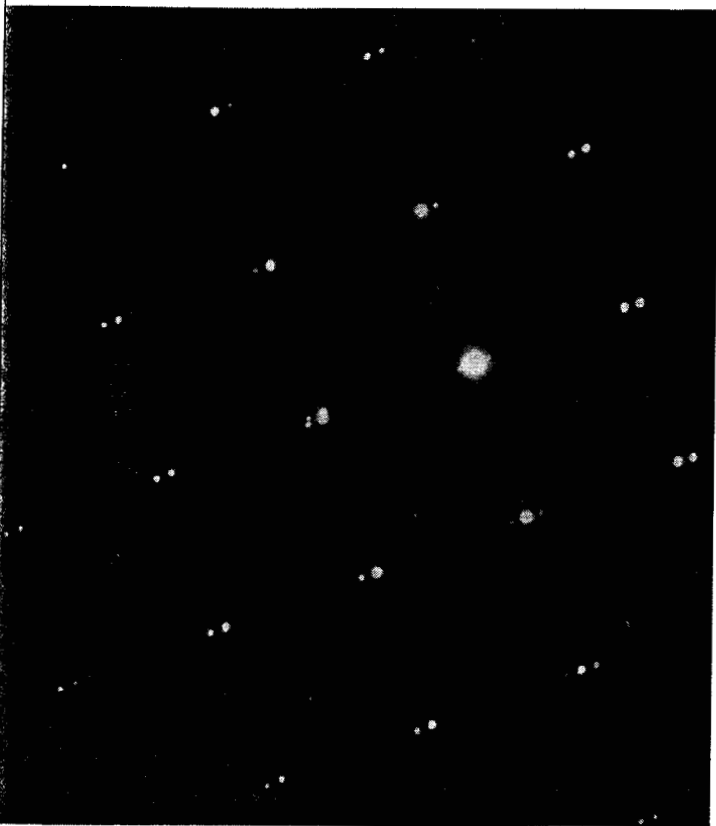
La phase (2201) que nous avons étudiée n'est pas la phase supraconductrice qui montre un déficit important en Strontium et dont la composition est $\text{Bi}_{1.9}\text{Sr}_{1.7}\text{CuO}_x$, mais une phase de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$.

L'observation de différents échantillons provenant de céramique contenant la phase (2201), a révélé l'existence d'une situation plus complexe au regard de la structure incommensurable, que celle qui avait été initialement observée. En effet, une étude systématique par diffraction électronique réalisée sur notre microscope Philips EM 301 a montré que pour la phase (2201) sans plomb, le paramètre δ_1 de la modulation incommensurable de vecteur d'onde $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$ (b^* et c^* sont les paramètres du réseau réciproque de la structure moyenne orthorhombique Bbmb) prend des valeurs comprises entre 0.17 et 0.26 (figure 12).

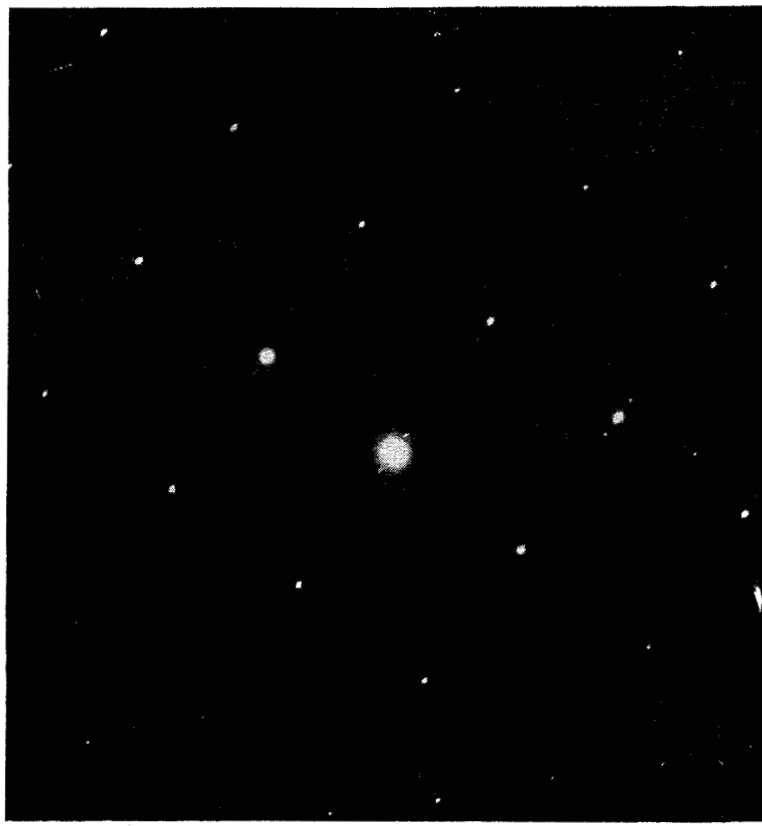
Nous avons étudié, le monocristal S_2 de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ contenant la phase (2201), au microscope électronique Jeol 200Cx du C.E.M.E.S. à Toulouse. Nous avons repéré un grain orienté convenablement dans le plan b-c. La diffraction représentée sur la figure 13 montre la présence de 4 taches satellites autour d'une tache principale. Ces taches ne sont pas symétriques. En fait, nous avons deux modulations ayant chacune la même composante selon b^* et des composantes différentes selon c^* .

- modulation 1: $q_1 = 0.2b^* + 0.56c^*$

- modulation 2: $q_2 = 0.2b^* + 0.62c^*$



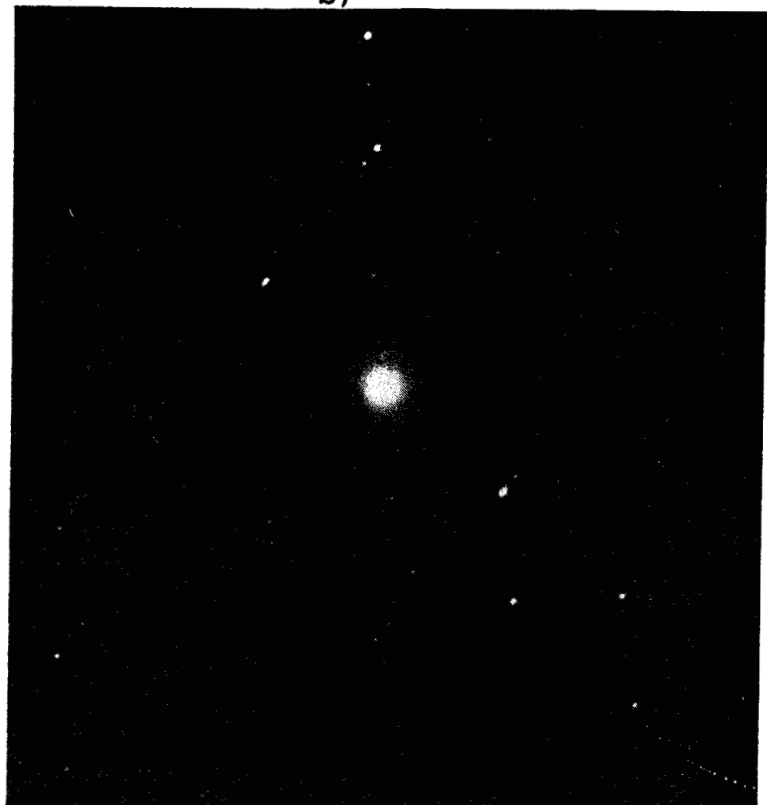
a)



b)



c)



d)



Figure 12 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan a^*-b^* , $(001)^*$ sur une céramique [phase (2201)]. Le paramètre de modulation

a) $\delta \approx 0,19$

b) $\delta \approx 0,25$

c) $\delta \approx 0,21-0,23$

d) $\delta \approx 0,17$
 $0,22$
 $0,26$

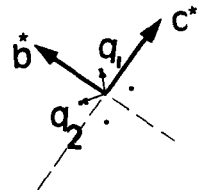
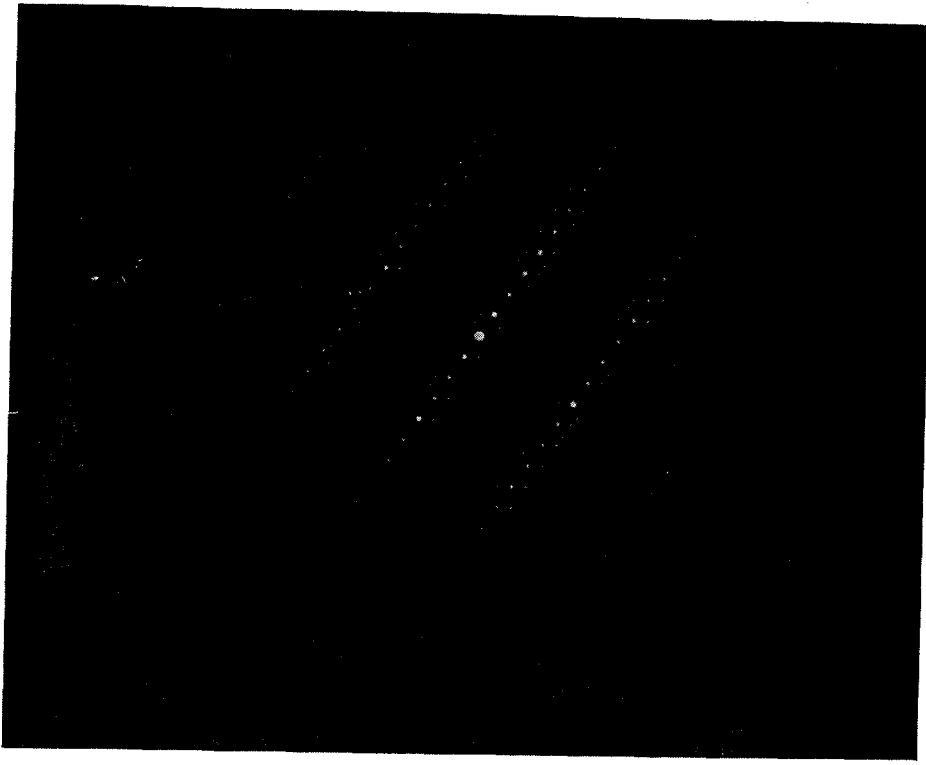


Figure 13 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan b^*-c^* ,
(100)* sur un monocristal (phase 2201)

$$q_1 = 0,2 b^* + 0,56 c^*$$

$$q_2 = 0,2 b^* + 0,62 c^*$$

La mesure des paramètres en diffraction donne;

$$b \approx 5.4 \text{ \AA}$$

$$c \approx 24 \text{ \AA}$$

En image, on constate que ces modulations ne se superposent pas (figure 14) et correspondent à des régions différentes.

Néanmoins on observe une continuité des plans c. Ces modulations apparaissent donc sur un même grain. Sur ce même cliché on observe une zone non modulée qui correspond probablement au plan (a-c) (plan c, rectiligne, sur fond blanc).

Sur le cliché à plus faible grandissement représenté sur la figure 15, on constate que ces différentes zones (mod 1, mod 2, non modulé) apparaissent régulièrement. Sur la figure 14, on observe qu'une des zones modulées est plus "perturbée" que l'autre. Cette zone correspond aux taches satellites diffusées (mod1) qui traduit un "désordre" de cette modulation dans la direction c.

La figure 16 est un agrandissement du défaut linéaire puis en zigzag que l'on voit sur la figure 14 et qui semble correspondre à un glissement de $c/2$.

Dans ce matériau, la plupart des grains présentent des défauts. La figure (17) montre que le joint de grain traverse l'échantillon.

3.5.2. Résultats concernant la composition $n=7$

Des mesures électriques ont montré une anomalie à 95K qui est associée à la phase $n=4$. Les diagrammes de R.X n'ont pas décelé cette phase et il était possible qu'elle ne soit présente que dans certains grains isolés.

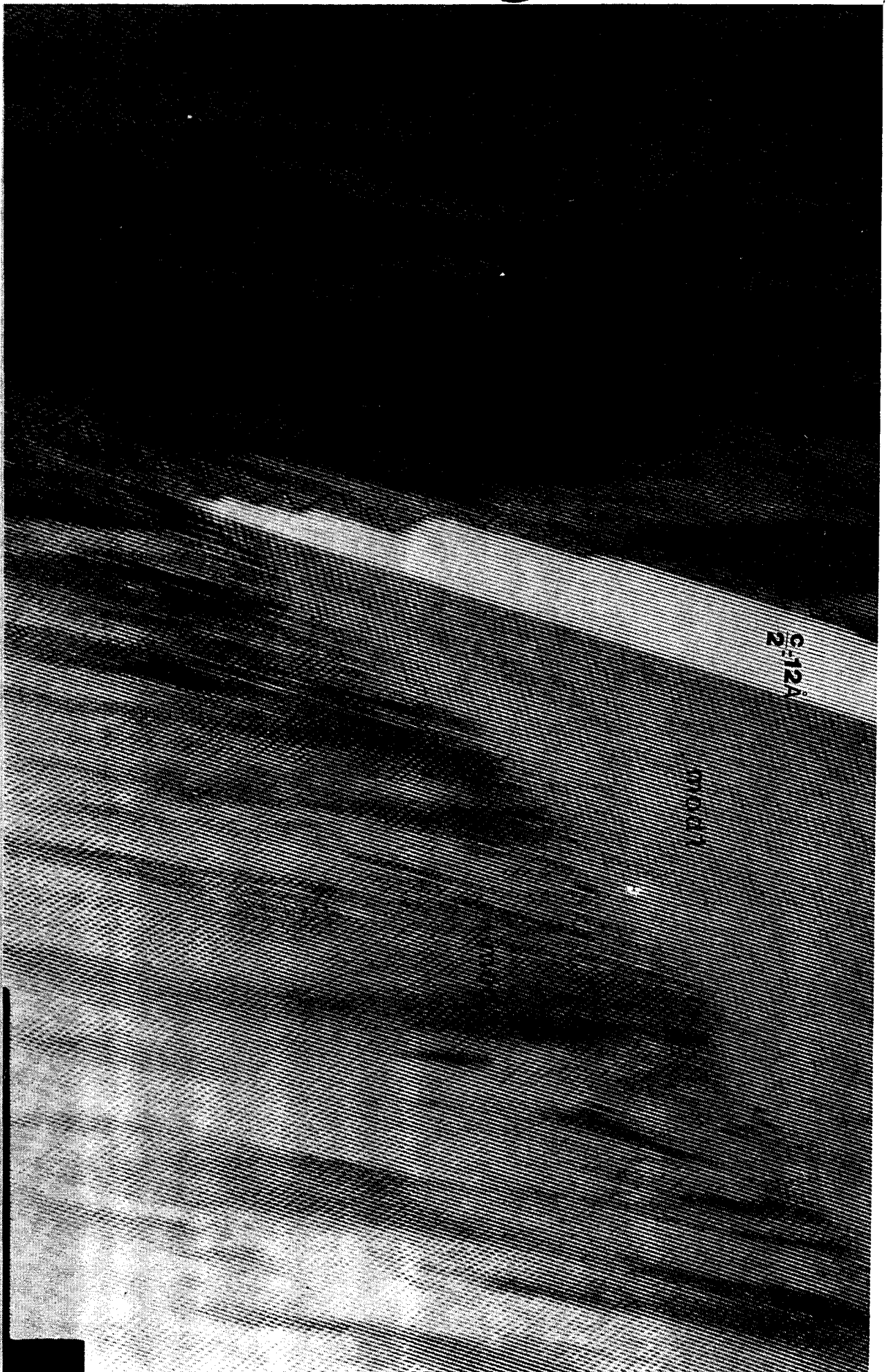


Figure 14 : Images en champ clair du monocristal (phase 2201) montrant trois régions différentes : une région non modulée et deux régions modulées :

$$\text{mod 1 : } q_1 = 0,2 b^* + 0,56 c^*$$



Figure 15 : Même image que la figure 14 avec un faible grossissement
On distingue bien les trois régions



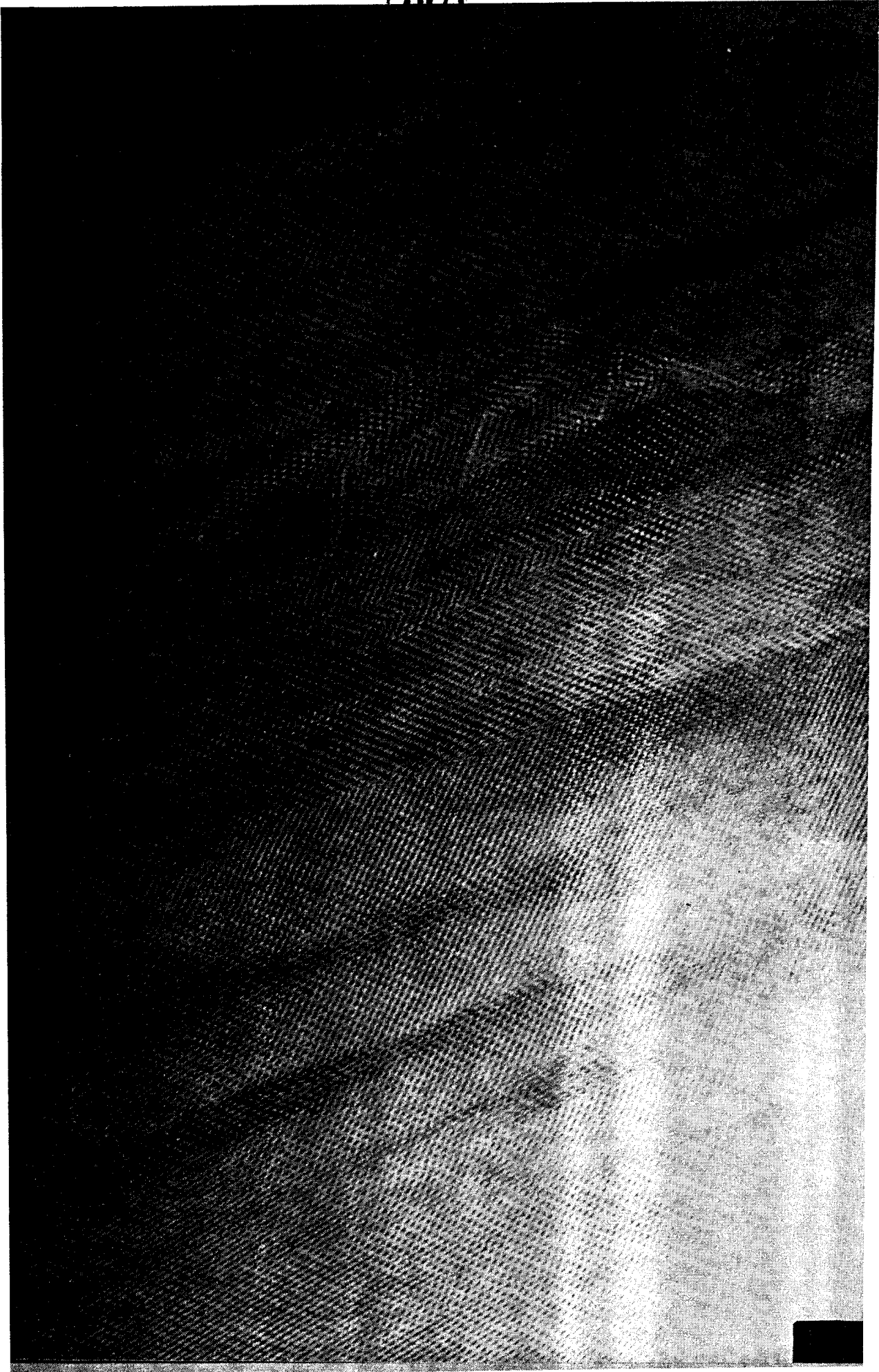


Figure 16 : Image en champ clair montrant des défauts, extraite de la figure 14

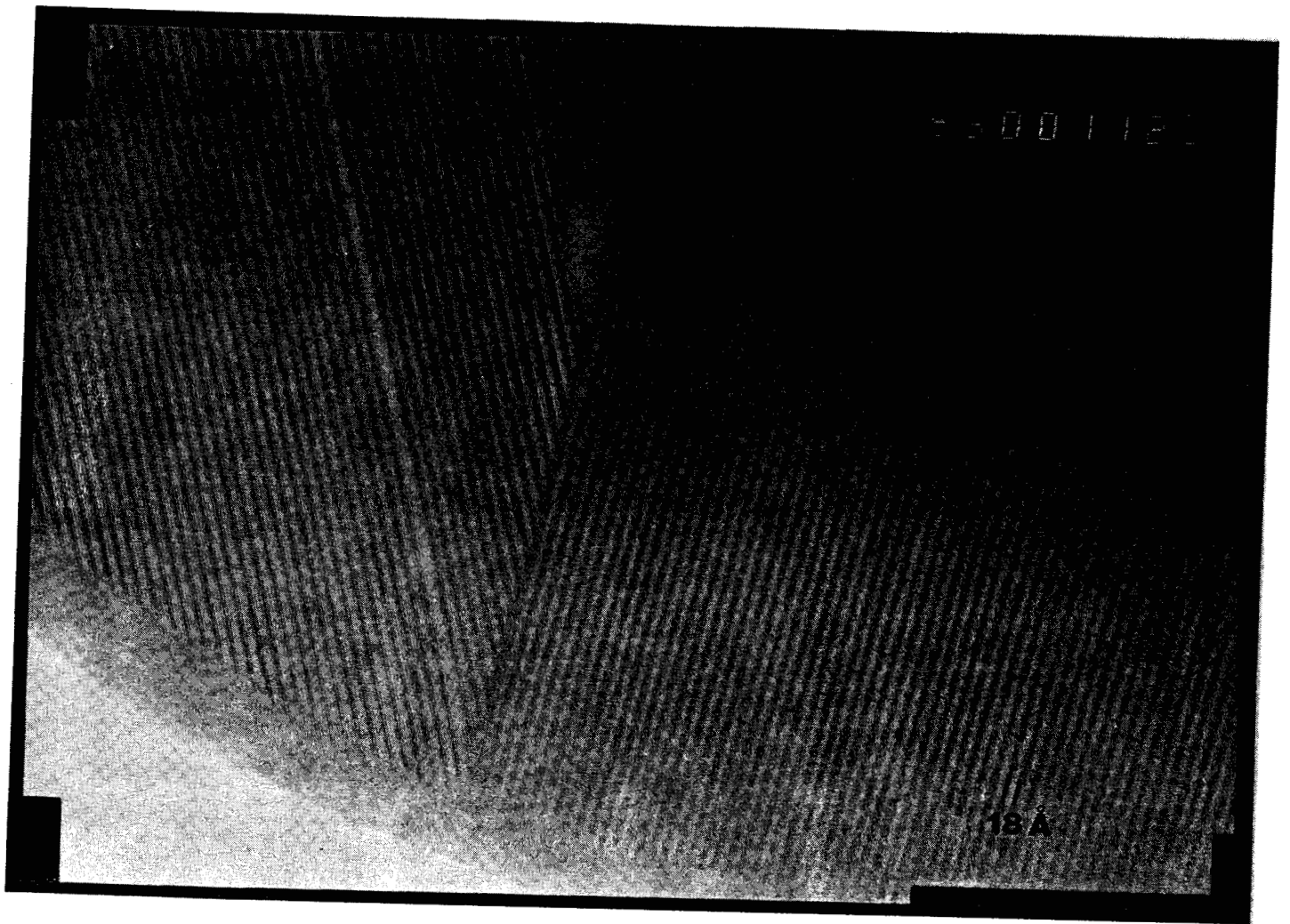


Figure 17 : Passage d'un joint de grain dans la couche mince de la phase (2212)

La figure 19 montre une situation différente, les paramètres de modulation calculés sur tout le cliché valent: $\delta_1=\delta_2=0.13$. Ce qui veut dire que le grain dont on a fait la diffraction appartient à une autre phase.

Des observations menées dans le plan b^*-c^* sur le Jeol 200CX du C.E.M.E.S de Toulouse, montrent (figure 20) des plans c légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. D'autre part, l'observation de valeurs différentes du paramètre c ($c=12\text{\AA}$, 16\AA , 19\AA , 20\AA , 24\AA)(figure 20) et ($c=18\text{\AA}$, 19\AA , 23\AA)(figure 21) montre que nous sommes en présence de plusieurs phases distinctes.

3.6-CONCLUSION

Nous avons vu que les phases supraconductrices (2212) et (2223) des oxydes de bismuth de la famille Bi-Sr-Ca-Cu-O possèdent une structure moyenne orthorhombique ($a=b=5.4\text{\AA}$, $c=30.8\text{\AA}$ et 37\AA respectivement) de groupe d'espace $Bbmb$. Leur structure réelle est incommensurable avec une modulation de vecteur d'onde $q_1=\delta_1b^*+c^*$ ($\delta_1=0.21$). Nous avons d'autre part montré que la modulation précédente est indépendante de la température. De plus, dans le cas de la substitution par du plomb, une nouvelle modulation incommensurable est induite associée à un vecteur d'onde $q_2=\delta_2b^*$ dont le module dépend de la teneur en plomb du composé, et coexiste avec la modulation du composé au bismuth pur.

Cette étude nous a permis en particulier de préciser le rôle du plomb dans la structure. Pour comprendre parfaitement ces modulations incommensurables, il faut se référer à l'échelle atomique afin de déterminer la position de chaque atome dans la structure.

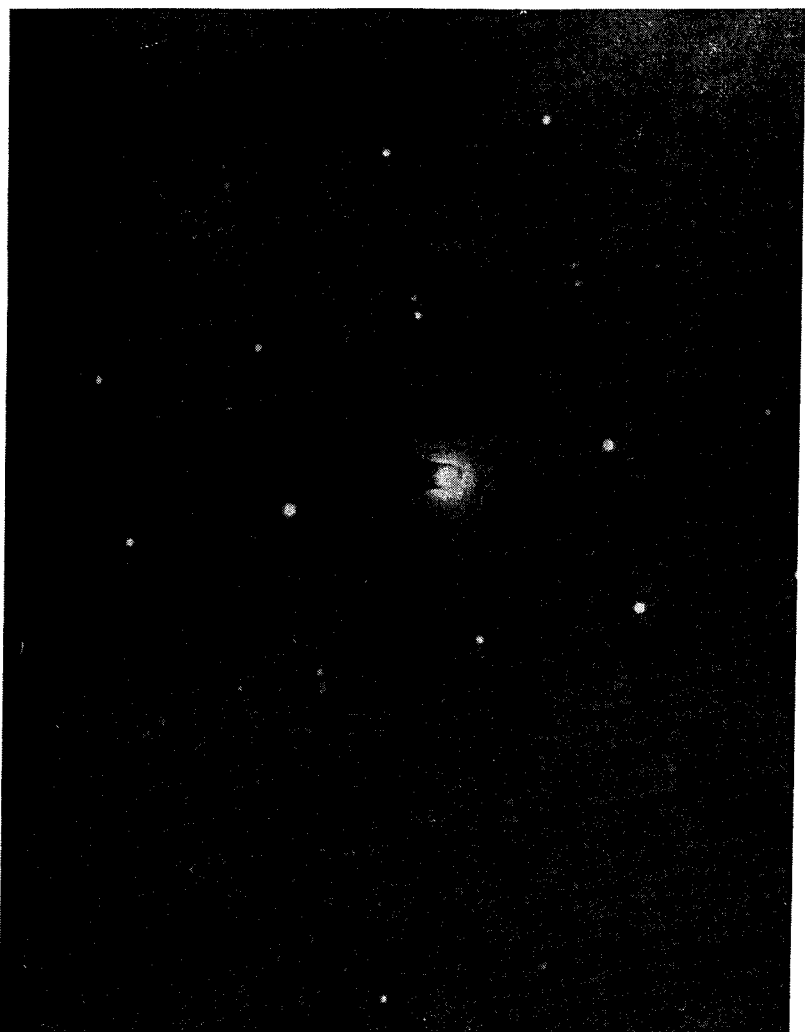


Figure 18 : Diagramme de diffraction électronique dans
 le plan a^*-b^* , $(001)^*$ d'une céramique dopée
 au Pb de la phase $n = 7$
 $\delta_1 \approx 0,21$ $\delta_2 \approx 0,13$

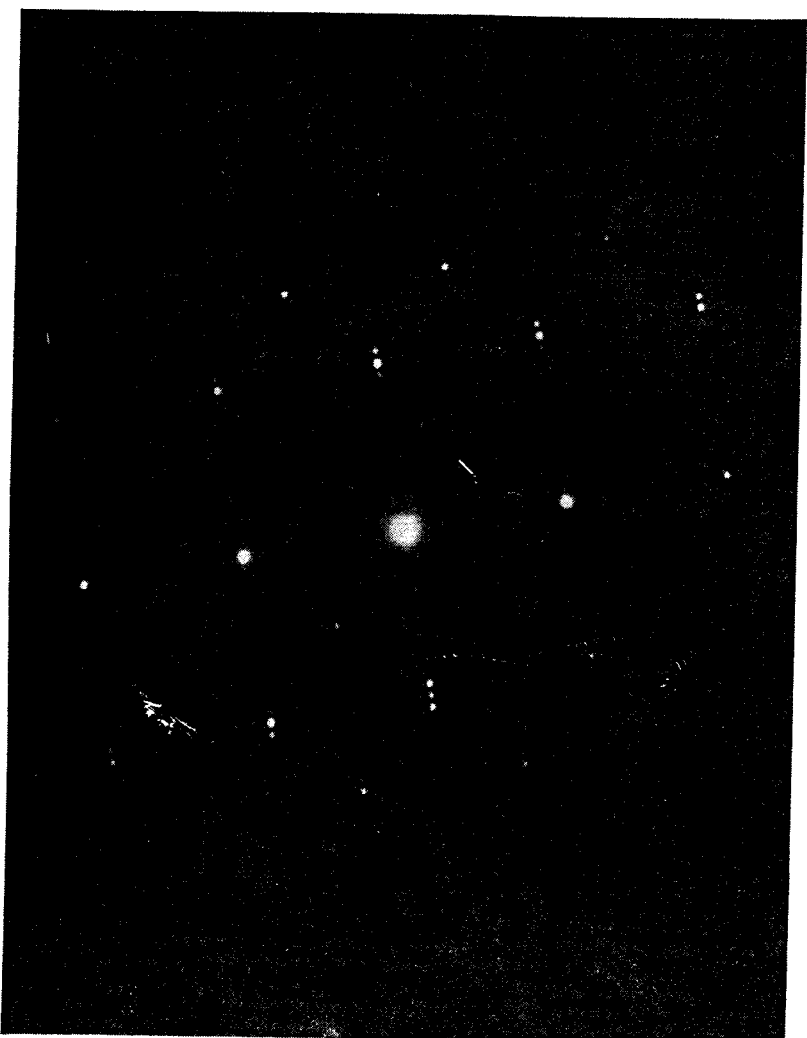


Figure 19 : Diagramme de diffraction électronique
 dans le plan a^*-b^* , $(001)^*$ d'une céramique
 dopée au Pb de la phase $n = 7$
 $\delta_1 \approx \delta_2 \approx 0,13$

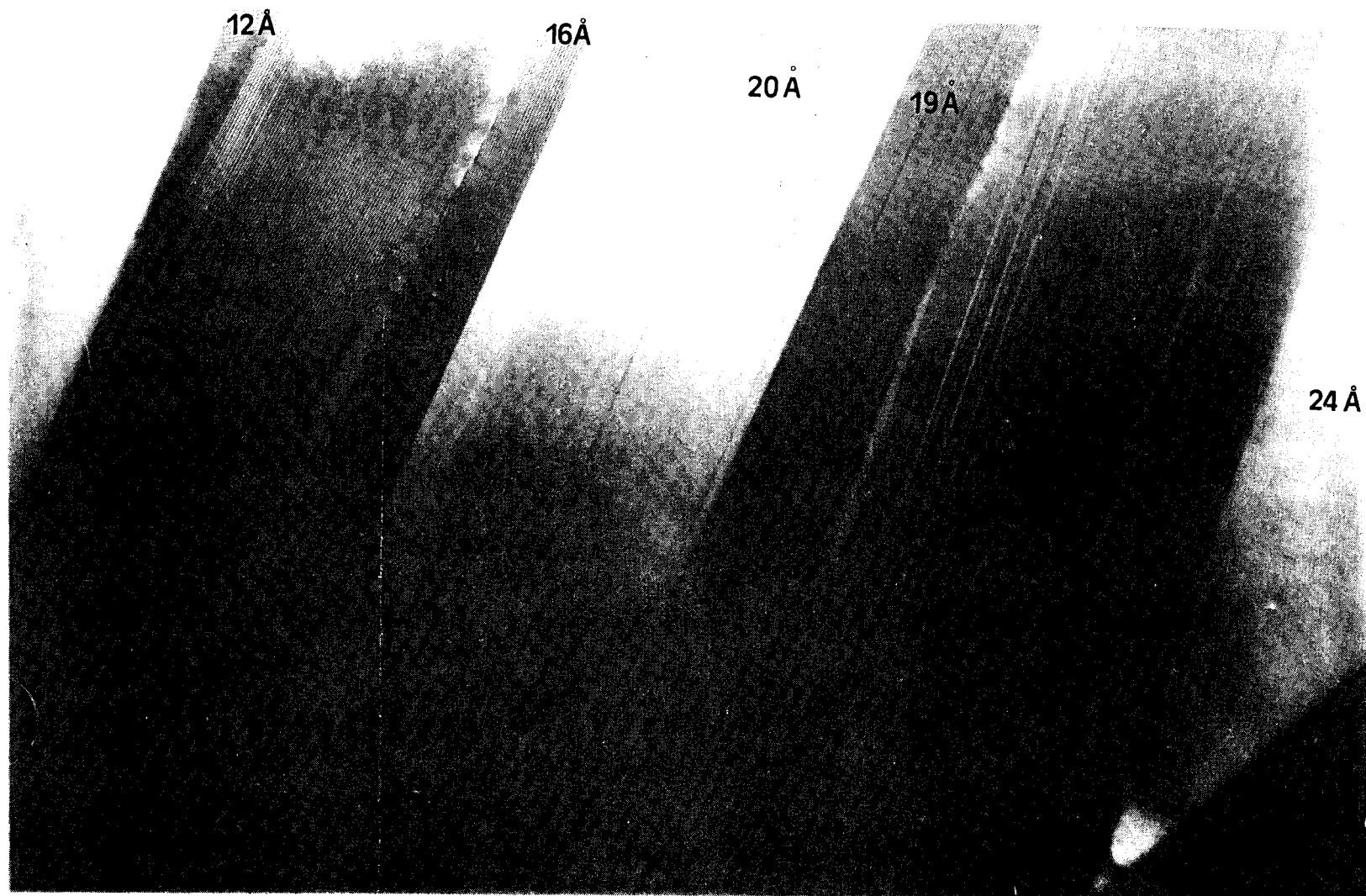


Figure 20 : Image en champ clair obtenue dans le plan $b^* - c^*$ sur une céramique de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_6\text{Cu}_7\text{O}_x$ montrant l'existence de plusieurs phases ($C \approx 12 \text{ \AA}, 16 \text{ \AA}, 19 \text{ \AA}, 20 \text{ \AA}, 24 \text{ \AA}$)

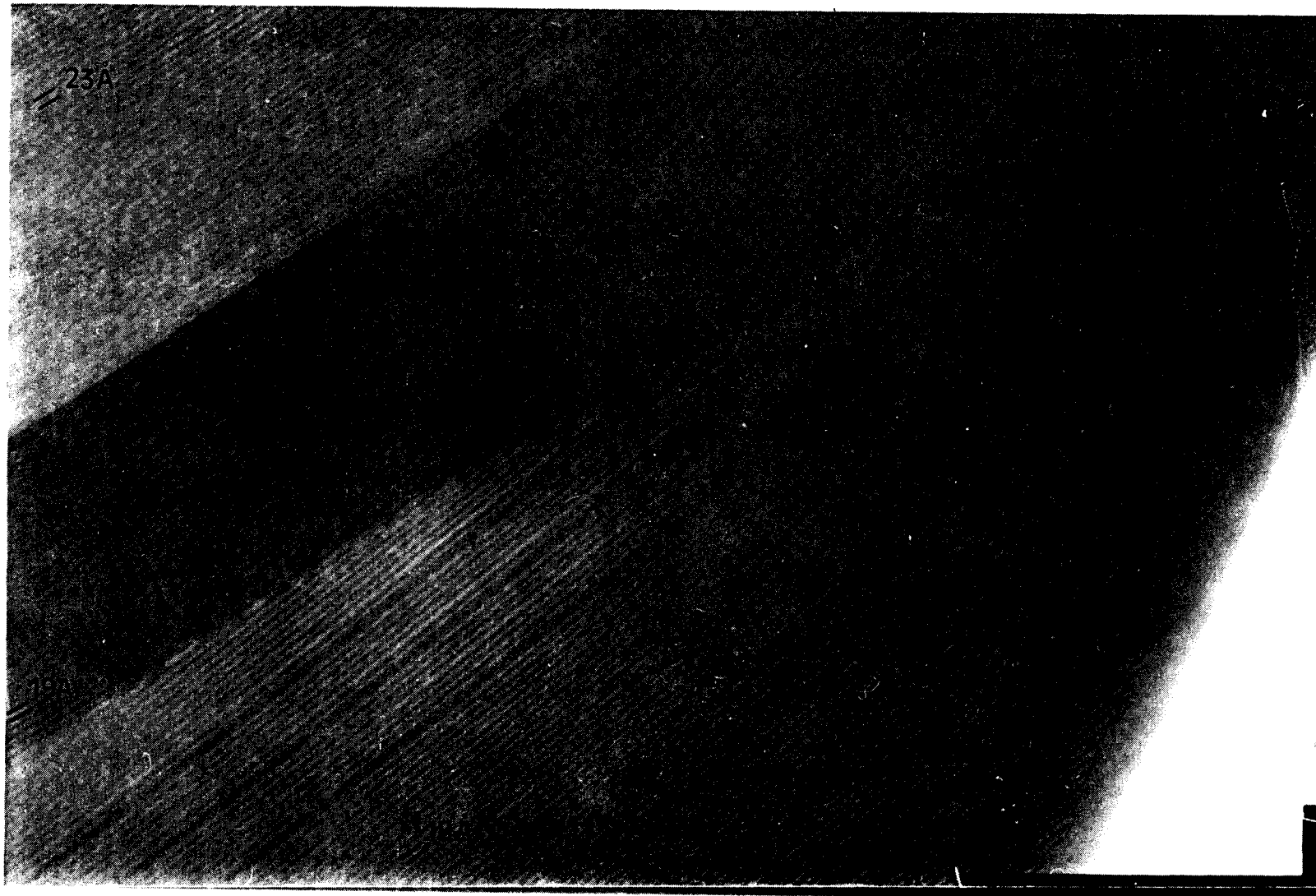


Figure 21 : Image en champ clair obtenue dans le plan $b^* - c^*$ sur une céramique de composition nominale $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{0.6}\text{Cu}_{7.0}\text{O}_x$ montrant l'existence de plusieurs phases ($C \approx 18 \text{ \AA}, 19 \text{ \AA}, 20 \text{ \AA}$)

En ce qui concerne la phase (2201) pure, nous avons observé différentes valeurs associées aux paramètres δ_1 de la modulation, ces valeurs sont comprises entre 0.17 et 0.26. D'autre part, nous avons vu qu'en fonction de la concentration en plomb les valeurs du paramètre δ_2 varient de 0.11 à 0.16. Dans le chapitre suivant, nous présentons une interprétation qui intègre les variations observées sur les paramètres δ_1 et δ_2 .

REFERENCES

- [1] Léo Pierre. Thèse de doctorat (univ. Paris 6) soutenu le 8 Mars 1990 sur " Influence de la substitution du bismuth par le plomb sur les conditions de formation et les caractéristiques structurales des phases supraconductrices $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=2$ et 4).".
- [2] TAKENEKA H., KAMIGAKI K., TERAUCHI H. and KATSUI A., J.Phys. Soc. Jpn **58** (1989) 775.
- [3] TOLEDANO J.C and TOLEDANO P., The Landau theory of phase transitions (World Scientific) 1987.
- [4] L. Pierre, J. Schneck, D. Morin, J.C. Tolédano, J. Primot, C. Daguet, and H. Savary. Ferroelectrics, 1990, Vol. 105, pp. 81-86.
- [5] J.C. Tolédano, A. Litzler, J. Primot, C. Daguet, F. Glas, D. Morin, A.C. Papadopoulo, H. Savary, J. Schneck. Le vide, les Couches Minces n 253. Août-Septembre-Octobre 1990.
- [6] M. Clin, K. EL Boussiri, J. Rzepski, D. Morin, J. Schneck. Revue Phys appliquée **25**, 13 (1990).
- [7] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jap. J. Appl. Phys. **27** p209 (1988).
- [8] S. Ikeda, H. Ichinose, H. Maeda, Y. Ishida, K. Ogawa, (Preprint).
- [9] J.M. Tarascon, Y. Le Page, L. Green, B. Bagley, P. Bardoux, D. Hwang, G. Hull, W. Mc Kinnon, M. Giroud, Phys. Rev. B **38** p2504 (1988).
- [10] R. Gava in " High Temperature Superconductivity " Edited by J. Muller and J. Olsen (North Holland 1988) p560.
- [11] A. Oota, K. Ohba, A. Ishida, A. Kirigashi, K. Iwasaki, H. Kuwajima, Jpn. J. Appl. Phys. **28** p171 (1989).
- [12] T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. **27** p2055 (1988).

- [13] A. Ito, M. Matsuda, Y. Iwai, M. Ishi, M. Takata, T. Yamashita, H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p380 (1989).
- [14] T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara, H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p 595 (1989).
- [15] T. Ishida, T. Sakuma, T. Sasaki, Y. Kawada, Jpn. J. Appl. Phys. 28 p559 (1989).
- [16] L. Pierre, J. Schneck, D. Morin, J. C. Toledano, J. Primot, C. Daguet, H. Savary (Journal of Applied Physic (1990).

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4

ETUDES DES DISCOMMENSURATIONS DANS LES COMPOSES AU BISMUTH

Nous présentons dans ce chapitre une étude par microscopie électronique en transmission, que nous avons menée sur les trois phases ($n=1,2$ et 3) des cuprates de bismuth de formule $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$. Les images obtenues dans l'espace direct, ainsi que les clichés de diffraction électronique correspondants, nous ont permis de suggérer l'existence dans ces composés de discommensurations associées à des phases de "Lock-in" latentes, dont le paramètre de surstructure est compris entre $4b$ et $10b$ (b étant le paramètre du réseau orthorhombique), établissant ainsi dans ces matériaux un régime multisoliton.

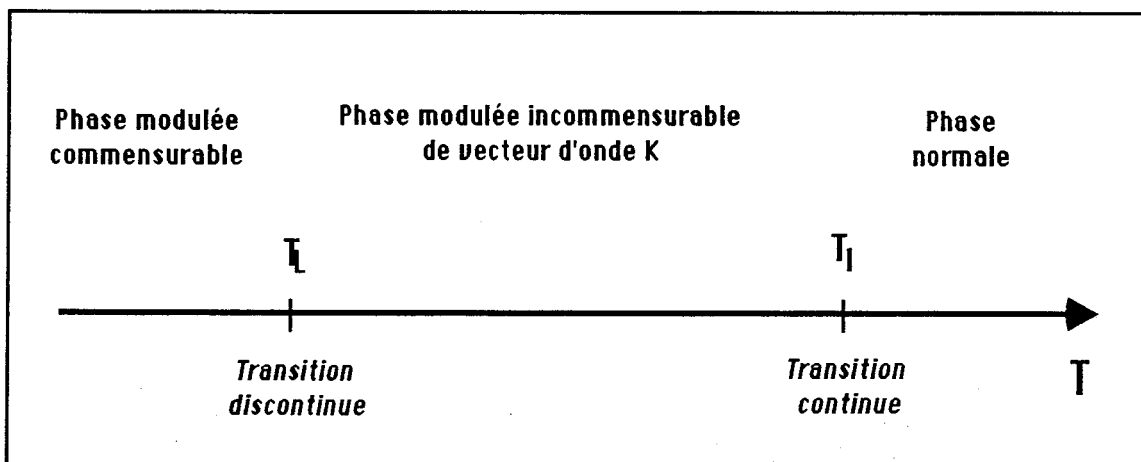
Avant d'exposer nos résultats, faisons un bref rappel concernant les systèmes incommensurables.

4.1 Systèmes incommensurables (rappels)

4.1.1 Définitions

Il a été établi théoriquement et expérimentalement, que deux situations limites existent dans les systèmes incommensurables:

- i) Le régime sinusoidal près de T_I où les déplacements atomiques sont modulés de façon sinusoidale.
- ii) Le régime multisoliton près de T_L dans lequel, la modulation consiste en une succession périodique de régions commensurables séparées par des parois appelées discommensurations (11).



Succession des différentes phases dans les systèmes incommensurables

Le régime de discommensurations correspond à une situation pour laquelle, la position de l'atome i dans la phase incommensurable s'écrit:

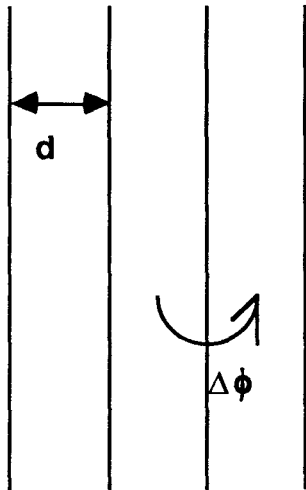
$\mathbf{U}_i = \mathbf{U}_{0i} + \mathbf{A} \sin[\mathbf{q}_c \mathbf{r} + \phi(\mathbf{r})]$ où \mathbf{q}_c est le vecteur d'onde de la modulation commensurable et $\phi(\mathbf{r})$ est une fonction en escalier. Le cristal est formé de régions commensurables séparées par des discommensurations qui correspondent à un saut de phase $\Delta\phi$ de la modulation.

Il existe deux types de discommensurations:

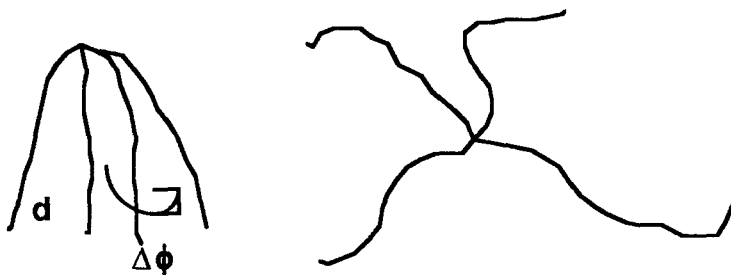
i) Discommensuration idéale qui consiste en une paroi de défaut traversant tout le cristal, de part et d'autre de laquelle la modulation subit un déphasage $\Delta\phi$. (figure a)

ii) Discommensuration réelle, qui interagissent avec les défauts du cristal, et présentent des formes courbes. Les traces de ces parois sont des lignes ondulées dont certaines peuvent se joindre en des noeuds, dont une illustration est donnée sur la (figure b).

a-



b-



Sur la figure b, les discommensurations (DCs) se joignent en formant des noeuds quadruples. Il faut donc franchir quatre DCs pour obtenir un saut de phase 2π de la modulation, et retrouver le cristal initial, ainsi le déphasage de la modulation à la traversée d'une discommensuration sera $2\pi/4$.

4.1.2 Mise en évidence par M.E des discommensurations

Pour mettre en évidence les discommensurations en microscopie électronique en transmission, on peut travailler indifféremment en champ clair ou en champ sombre en sélectionnant une réflexion particulière.

Bien que l'existence d'un régime multisoliton puissent être déduit d'une variété de résultats expérimentaux, par exemple les satellites de diffraction, l'évidence la plus convaincante est produite par l'observation dans l'espace direct des discommensurations (DCs) en TEM. Ce type d'observation a été réalisé pour la première fois dans les dichalcogénides de métaux de transition $2H-TaSe_2$ (13-14). Les DCs ont été observées également dans de nombreux alliages métalliques, aussi bien que dans quelques isolants et dans des oxydes avec des structures de type bronze de tungstène (15).

Récemment, Lee et al (10) ont étudiés en TEM cette famille au bismuth supraconducteur et observés un certain type de défauts qu'ils ont identifié comme étant des DCs sur la base d'une analogie de configuration, de ces défauts avec celle rencontrée pour les DCs dans les dichalcogénides de métaux de transition. Ces auteurs ont étudié une variété d'échantillons de céramiques de différentes compositions nominales, et ont obtenu des images en champs clair et noir montrant des lignes ondulées qui s'intersectent dans certaines régions pour former des noeuds connectant 4, 5 ou 6 lignes.

Cependant, au delà de cette simple analogie, aucune évidence par M.E.H.R n'a été produite, qui montre le déphasage de la modulation de part et d'autre d'une paroi de discommensuration. D'autre part, les caractéristiques des noeuds observés ne sont pas reliées aux données de la diffraction électronique relatives à la modulation, alors qu'une telle relation est attendue théoriquement.

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Présentation des échantillons

Dans le but de clarifier les précédents aspects, nous avons étudié par TEM, différentes céramiques caractérisées chimiquement et structurellement de Bi-Sr-Ca-Cu-O. Ces céramiques diffèrent, en premier lieu par la nature de la phase supraconductrice correspondant à 1, 2 ou 3 plans CuO dans les blocs formant la structure, et en second lieu par le pourcentage de plomb substitué au bismuth.

Nous avons donc étudié cinq échantillons de céramiques de compositions nominales $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_6$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ correspondant à $x=0.2$ et $x=0.4$. Les proportions relatives des différentes phases supraconductrices sont déduites à partir des données de RX. L'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ contenant approximativement des proportions égales à la phase semiconductrice de la phase (2201) et de la phase de "Raveau" supra $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_6$. L'échantillon correspondant substitué au Pb contient seulement la phase supraconductrice. Le troisième type d'échantillon est un supraconducteur presque pur contient la phase (2212). Comme pour les deux échantillons $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, le premier ($x=0.2$) contient 80% de phase (2212) et 20%

de phase (2223) et le second ($x=0.4$) contient 90% de (2223) et 10% de (2221).

Les formules cationiques des derniers échantillons et en particulier le contenu en plomb a été déterminé par analyse par microsonde électronique.

4.2.2 Microscopie électronique

Les échantillons ont été obtenu par broyage de céramique dans l'éthanol, et les grains sont déposés sur une grille de microscopie électronique carbonée. Ces céramiques ont été préparées à partir d'oxyde de carbonate utilisant une méthode préalablement décrite en détail (16).

Pour la moyenne résolution et les investigations par diffraction , nous avons utilisé les TEM Philips EM 301 et le Jeol 200CX de la faculté des sciences d'Amiens, et le Jeol 2000 FX du centre de chimie métallurgie de Vitry sur Seine. Les images à haute résolution ont été obtenu au Jeol 200 CX du C.E.N.G de Grenoble. Les observations ont été effectuées le long de l'axe de zone [001] car les grains sont facilement clivables le long du plan (001). La direction d'observation est particulièrement bien adaptée à la direction des DCs puisque ce sont les parois parallèles à l'axe c. On a déjà vu (chapitre 3.2) que la structure approximative du composé au bismuth est tétragonale avec $a=b=5.4\text{Å}$ et avec c dépendant de la phase étudiée ($c=25\text{Å}$, 30.7Å , 31Å) et que les structures réelles sont modulées (chapitre 3). Dans la composition sans plomb le vecteur d'onde est sous forme:

$$q_1 = \delta_1 \mathbf{b}^* + \beta_1 \mathbf{c}^* \quad (1)$$

avec $\delta_1=0.21$ dans la plupart des cas et $\beta_1=1$ dans les phases (2212) et (2223) pour (2201) $\beta_1 \neq 1$ (18). Dans le composé substitué au plomb deux types

de modulation sont généralement observés (19): Le premier type étant similaire à celui du composé sans plomb:

$$q_1 = \delta_1 \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^* \quad (\delta_1 = 0.21) \quad (\text{sans Pb})$$

et

$$q_2 = \delta_2 \mathbf{b}^* \quad (\delta_2 = 0.11) \quad (\text{avec Pb}) \quad (2)$$

Comme il a été montré récemment pour la phase (2212) (5) sur les spectres de diffraction au rayons X de monocristaux, δ varie entre 0.16 et 0.10 lorsque le contenu en plomb varie entre 0.1 et 0.4.

4.2.3 Etude des discommensurations

4.2.3.1 Détermination des DCs

Comme mentionné précédemment si un régime de discommensuration (20) est réalisé dans le matériaux considéré, la structure consiste en des régions commensurables, séparées par des parois de discommensuration.

Dans les régions commensurables la structure peut-être considérée comme modulée avec un vecteur d'onde $q_0 = \delta_0 \mathbf{b}^*$ où $\delta_0 = m/n$ est un nombre rationnel simple proche soit du nombre δ_1 soit du nombre δ_2 dans les équations (1) et (2) dépendant du type de modulation réalisée.

Chaque DC correspond à un déphasage de $2\pi/n$ du type de modulation présente (soit Bi soit Pb). Les régions commensurables peuvent donc être considérées comme une superstructure orthorhombique à n feuillets le long de \mathbf{b} (c'est à dire que leur translation primitive le long de \mathbf{b} est $n\mathbf{b}$). De la même façon, chaque DC correspond à un déplacement de translation d'amplitude \mathbf{b} entre les deux régions commensurables. Ainsi, la distance moyenne d entre les discommensurations et la longueur d'onde λ de la modulation sont reliés par :

$$\lambda = nd \quad (3a)$$

avec

$$\lambda = b / |\delta_i - \delta_0| \quad (i=1 \text{ ou } 2) \quad (3b)$$

D'autre part, à chaque fois que différentes parois de DC apparaissent le long d'une ligne de défaut parallèle à c , il apparaîtra un noeud sur l'observation le long de l'axe c . Leur nombre sera nécessairement égal au facteur de superstructure n . Bien sûr, si l'on suit un circuit fermé autour d'un noeud, on aura un décalage de translation total égale à celui de la translation du superréseau nb , ceci demande le croisement de n parois.

4.2.3.2 Mise en évidence par M.E.H.R des DCs (fig.1)

En M.E.H.R, nous avons été capable d'observer à travers des lignes ondulées qui ont été observées par Lee et al (10), le déplacement de translation associé à une seule discommensuration. Cette observation confirme les conclusions de ces auteurs. D'autre part, nous avons vérifié la validité des relations que l'on s'attend à obtenir entre le nombre de DCs relié à un noeud, la distance moyenne dans l'espace réel entre les DCs, et le vecteur d'onde déduit des analyses de diffraction électronique. Ces résultats révèlent que dans les composés au bismuth, une large gamme de période commensurable latente détermine les caractéristiques de la DC.

A la lumière de ces considérations, examinons tout d'abord les résultats obtenus en haute résolution dans une région où l'on s'attend à observer un décalage de translation d'amplitude b à travers la paroi.

Par comparaison avec les autres matériaux dans lesquels une investigation similaire a été réalisée (13-15), la situation dans la famille de structure

considérée n'est pas favorable. Le décalage attendu $b=5.4\text{\AA}$ est plus petit que par exemple ce qu'on trouve dans le Niobate de barium et de sodium (8.7\AA), ceci a pour conséquence que si on utilise un grossissement adapté à l'observation du déplacement considéré, la paroi examinée apparaît très large et le contraste sera un peu flou.

Nous avons examiné un échantillon de la phase (2212) avec le Jeol 200Cx. Les défauts similaires à ceux observés par Lee et al (10) peuvent être observés en champ clair dans deux différents grains. Nous avons sélectionné une paroi et dans le but de l'examiner en haute résolution, le diaphragme utilisé avait un diamètre de $50\mu\text{m}$ sous une tension d'accélération de 200kV. Une ouverture de faisceau incident de 10^{-3} mrad, une constante d'aberration de sphéricité de $c_s=1.05$ mm. La figure (1) montre une telle micrographie en haute résolution dans l'espace direct, prise dans la région où nous suspicions l'existence d'une discommensuration. On observe des franges équidistantes séparées d'environ 5.4\AA , c'est à dire la même périodicité que le paramètre de la structure de base. Sur la figure (1), il y a une région perturbée de l'ordre de 20\AA de largeur dans laquelle les franges ne sont pas rectilignes, entourée par 2 régions dans lesquelles les franges sont parallèles et droites. Si nous suivons une frange distordue à travers la région perturbée, nous trouvons que la frange d'un côté est connectée à la frange de l'autre côté, décalée par un intervalle de frange c'est à dire 5.4\AA . Par conséquent, il existe un glissement relatif de $b=5.4\text{\AA}$ entre les deux régions non distordues.

Une telle situation est précisément celle à laquelle on s'attend lorsqu'on est en présence d'une DC localisée à cet endroit, en particulier elle ressemble à celle observée par exemple dans le Niobate de Sodium et de Barium où les DC ont été identifiées sans ambiguïté (15). Notons que dans ce dernier exemple, comme dans les investigations présentes, le glissement est plus facilement détecté en raison du fait que les parois de DC s'enroulent autour

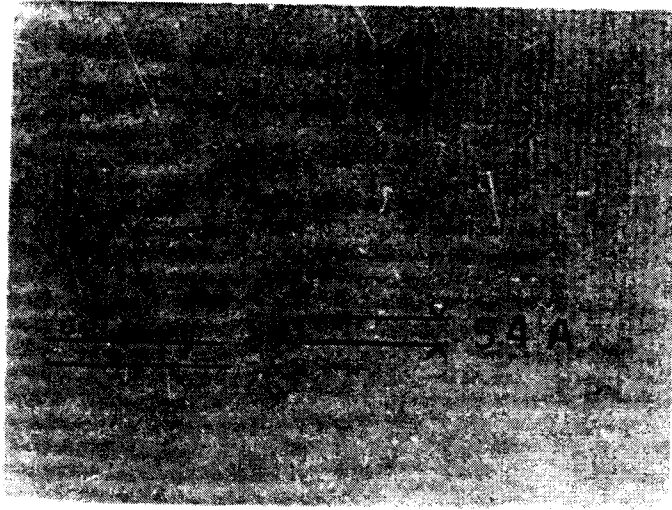


Fig.1

M.E.H.R. dans le plan a^*-b^* , $(001)^*$ sur une céramique de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ montrant le décalage des plans atomiques de $(b = 5,4 \text{ \AA})^2$, au passage d'une discommensuration

du noeud, et ne sont pas strictement mais en moyenne perpendiculaires à la direction b comme dans la situation standard de la référence (11).

Il nous faut souligner que les images représentées dans la référence (10) montrent seulement des figures de DC au voisinage d'un noeud où les DCs se confondent. Dans de telles régions les DCs sont distordues, et elles n'apparaissent pas comme un réseau parallèle régulièrement espacé de lignes, comme on pourrait l'attendre dans un échantillon sans défauts et comme il a été effectivement observé dans 2H-TaSe_2 (13,14). Les observations en HR semblent confirmer ainsi que les défauts linéaires qui apparaissent en moyenne résolution et qui ont été détecté pour la première fois par Lee et al (10) sont effectivement des DCs.

4.2.3.3 Observation et caractérisation quantitative des DCs

Contrairement aux images de la référence (10), quelques uns de nos échantillons montrent des configurations de DC ressemblant de façon très proche au réseau régulier standard. Ceci est illustré dans la figure (2a) dans laquelle on peut distinguer des régions de quelques de milliers d'Angström de large où les DCs sont parallèles et régulièrement espacées. Dans les régions localisées par une flèche, certaines DCs voisines se confondent pour former des noeuds. Notons que le réseau de DC a en général un faible contraste en champ clair. Ce contraste est renforcé dans quelques endroits l'échantillon, probablement à cause d'une meilleur configuration de diffraction. Pour les plans du réseau correspondant, la non uniformité du contraste est lié aux courbures irrégulières des couches minces. Analysons quantitativement les relations entre l'espacement des DCs et les données de la diffraction électronique, pour les trois situations caractéristiques montrées respectivement dans les figures 2,3 et 4. Comme il a été spécifié dans les

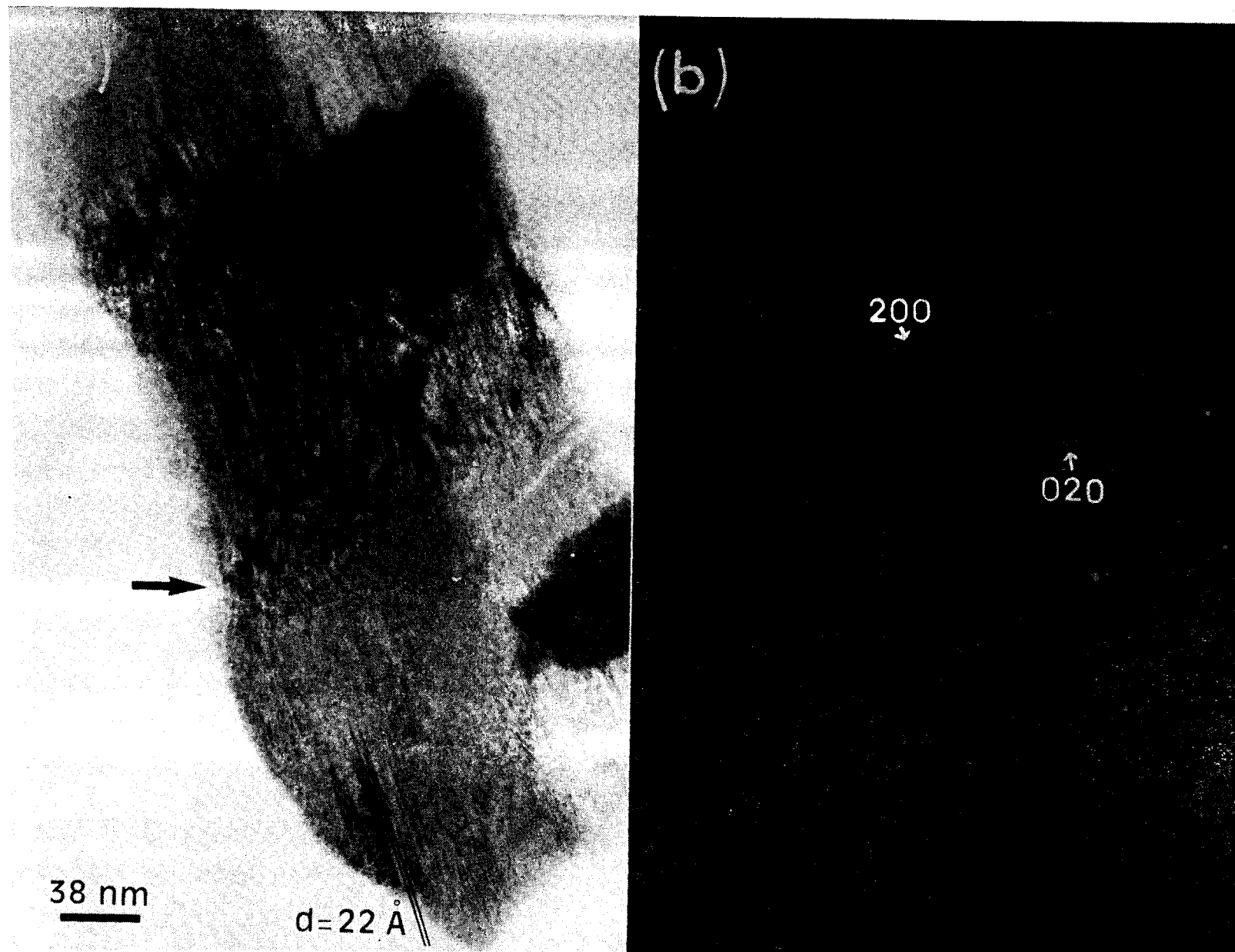


Fig. 2

a - Image en champ clair sur une céramique de la phase 2201 montrant des lignes de discommensurations espacées de $d = 22 \text{ \AA}$
b - Diagramme de diffraction dans le plan $(001)^*$ correspondant

équations (3a) et (3b), la distance entre les DCs est reliée aux paramètres δ_0 , qui définit la superstructure en n feuillets dans les régions commensurables entre les DCs. La valeur de δ_0 exprime l'existence d'un potentiel périodique, tendant à bloquer la modulation sur une harmonique n de la structure de base périodique. L'efficacité de blocage est déterminée d'une part par la proximité des valeurs δ_i et δ_0 , et d'autre part par l'amplitude du potentiel de blocage. En général, δ_0 sera le nombre rationnel (m/n) le plus proche de δ_i (21), dont la valeur peut alors être déduite à partir des analyses de diffraction électronique, $\delta_i b^*$ est la distance entre une réflexion de Bragg principale et le premier satellite correspondant. Par exemple si $\delta_1=0.21$, ce qu'on attend dans un composé sans plomb la valeur de δ_0 pourra être $\delta_0=1/5=0.2$, et on observera un noeud avec 5 lignes de DC. Cependant, la condition de proximité de δ_i et δ_0 n'est pas toujours réalisée comme cela est illustré par l'analyse de la figure 2, $\delta_0=m/n$ peut être différent du nombre rationnel le plus proche de δ_i .

-Etude de (2201)

La diffraction électronique (figure 2b) de l'échantillon sans plomb ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$), montre un seul type de réflexion satellite autour de chaque réflexion principale le long de la direction b de la maille. A partir de ces réflexions, nous pouvons déduire la valeur du paramètre en caractérisant la projection du vecteur d'onde de modulation sur le plan (001). D'après l'équation (1), nous avons $\delta_1=2q/2b^*$, où $2q$ est la distance entre satellites entourant une réflexion principale, et $2b^*$ est la distance entre 2 réflexions principales intenses consécutives le long de b , nous trouvons :

$$\delta_1=0.187\pm 0.003.$$

Cette valeur est plus petite que celle attendue pour un supraconducteur au bismuth sans plomb (0.21). Cependant, comme nous l'avons dit plus haut les céramiques considérées contiennent aussi 50% de la phase supraconductrice non stochiométrique (2201), dont la modulation n'est pas connue, la figure 2 peut correspondre au grain cristallin de cette phase. Les images dans l'espace direct en champ clair (figure (2a)), permettent de déterminer l'espacement des DCs. En mesurant cette espacement dans des régions de l'échantillon où les DCs forment un réseau régulier, nous trouvons $d \approx 22 \pm 0.50 \text{ \AA}$.

On peut vérifier l'accord entre les valeurs de δ_1 et de d à condition de faire une hypothèse sur la valeur de δ_0 . Une procédure d'essai et de vérification effectuée en donnant successivement les valeurs ($\delta_0 = 1/n$), avec $n=3,4,5,6,7,8$, montre que les équations (3a) et (3b) sont satisfaites pour les valeurs de δ_1 et d , à condition que $\delta_0 = 1/n = 1/4$. Par conséquent, les noeuds représentés sur la figure (2b) doivent relier quatre discommensurations. Une inspection des noeuds les plus contrastés sur l'image est en accord avec cette affirmation, bien que le faible contraste de la figure laisse quelques doutes sur ce sujet.

Enfin, la figure 2 est une illustration de la situation non standard soulignée précédemment dans laquelle $\delta_0 = 1/4$, tandis que les valeurs rationnelles les plus proches de $\delta_1 \approx 0.187$ sont $1/6$ et $1/5$.

-Etude de (2223) avec plomb

La figure (3a) et (3b) montre un autre type de situation réalisé dans un échantillon de composition nominale $\text{Bi}_{1.8} \text{Pb}_{0.2} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{9.9}$, dans laquelle deux types de satellites sont présents autour de chaque réflexion principale, et les deux types de DCs correspondant sont observées dans le

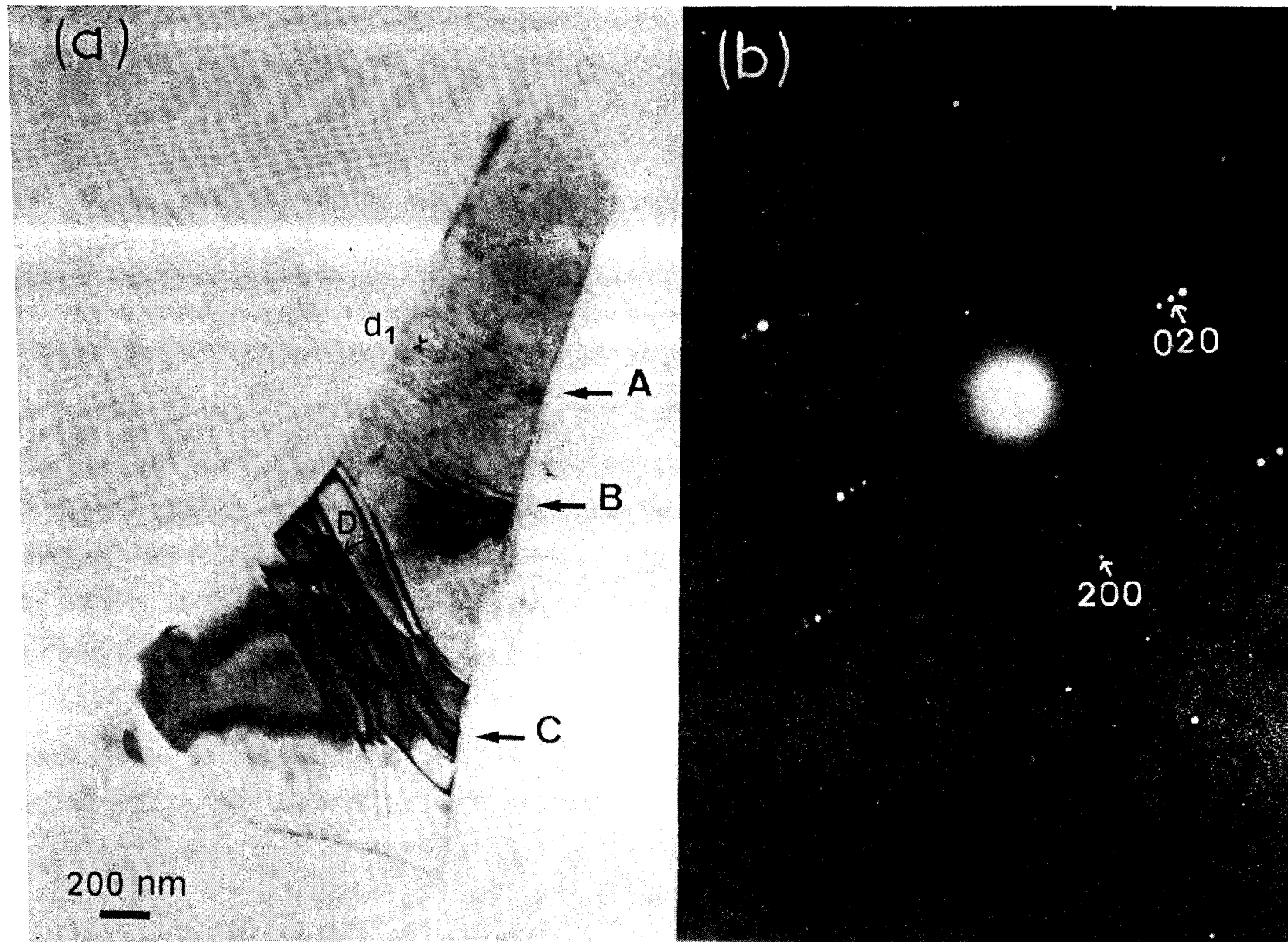


Fig. 3

a - Image en champ clair sur une céramique de la phase 2223 montrant 3 régions (A,B,C) où les discommensurations correspondent respectivement à la modulation type Bi(A), modulation type Pb (B) et intermodulation (C)

b - Diagramme de diffraction dans le plan (001)* correspondant

réseau direct. L'analyse par diffraction électronique (3b) conduit pour les deux types de satellites à :

$$\delta_1=(0.235\pm 0.005) \text{ et } \delta_2=(0.146\pm 0.004).$$

Ces valeurs sont en bon accord avec la composition nominale de l'échantillon. En effet, une étude récente de RX sur monocristaux a montré que $\delta_1=0.225$, et $\delta_2=0.15$ pour les deux types de modulation incommensurable [voir les équations (1) et (2)] pour la composition considérée.

Dans l'espace direct (figure 3a), on peut distinguer trois régions **A**, **B** et **C**. Dans la région **A**, les DCs forment un réseau dense avec un faible contraste, la distance moyenne entre DCs est $d_1=(150\pm 25)\text{Å}$. Dans la région **B**, il y a quelques DCs irrégulièrement contrastées espacées de la distance $d_2=(340\pm 20)\text{Å}$. Dans la région **C**, on a des DCs fortement contrastées groupées par paires. Chaque paire est formée par deux ou trois portions de 0.5 à 1 μm de long dans laquelle les DCs sont parallèles, leur espacement ayant soit une valeur proche de $d_1\approx 150\text{Å}$ ou une valeur proche de $d_2\approx 340\text{Å}$. La distance entre deux paires consécutives est de l'ordre de $D=1000\text{Å}$, mais elle varie de façon significative et les paires voisines semblent subir une répulsion les empêchant de se croiser.

Une interprétation simple de cette situation consiste à associer à la distance $d_1\approx 150\text{Å}$, trouvée dans la région **A** et **C**, à un des deux types de modulation détecté sur le cliché de diffraction électronique (figure 3b), et la distance $d_2\approx 340\text{Å}$ observée dans la région **B** et **C** au deuxième type de modulation.

Une telle interprétation serait en accord avec les études de microscopie électronique déjà effectuées qui ont montré que dans le composé au bismuth substitué au plomb, les deux types de modulations sont généralement réalisées dans des régions distinctes de l'espace.

En appliquant à chaque distance d_i et à chaque nombre d'onde δ_i , la procédure d'essai et de vérification pour déterminer δ_0 , basée sur les équations (3a) et (3b), nous trouvons sans ambiguïté que :

La distance $d_1 \approx 150 \text{ \AA}$ est associée à la modulation définie par $\delta_1 = (0.235 \pm 0.005)$ avec $\delta_0 = 0.25 = 1/4$, de la même façon nous trouvons que : Les DCs espacées de $d_2 \approx 340 \text{ \AA}$ correspondent à des modulations définies par $\delta_2 = (0.146 \pm 0.004)$ avec $\delta_0 = 0.143 = (1/7)$.

Dans cet exemple, δ_0 apparaît comme étant un nombre rationnel simple le plus proche des δ_i comme nous l'attendons en général (21). Cependant, cette explication ne tient pas compte de l'imbrication des deux types de modulations observée dans la région **C**, avec l'apparition d'une séquence régulière de distance entre les DCs, c'est à dire $d_2 - D - d_1 - D - d_2 - D - d_1$. Cette régularité suggère que les deux modulations associées aux distances d_1 et d_2 interagissent dans la région **C**. La possibilité d'une telle interaction a été récemment mise en évidence par des études aux R.X (22) de certains composés monocristallins substitués au plomb. En effet, il a été montré que pour une quantité de plomb substituée proche de celle de l'échantillon considéré ici, on observe des satellites de deuxième ordre correspondant à la combinaison des vecteurs d'ondes des deux modulations c'est à dire une "intermodulation" de deux ondes incommensurables. Ceci n'a pas été observé pour d'autres valeurs de concentration en plomb. La figure de DCs observée dans la région **C**, pourrait être une manifestation de l'apparition d'une telle intermodulation dans cette région.

-Etude de (2223) (mod. type Pb)

Une troisième situation montrée dans la figure 4 a été obtenue sur un grain du composé $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9.8}$.

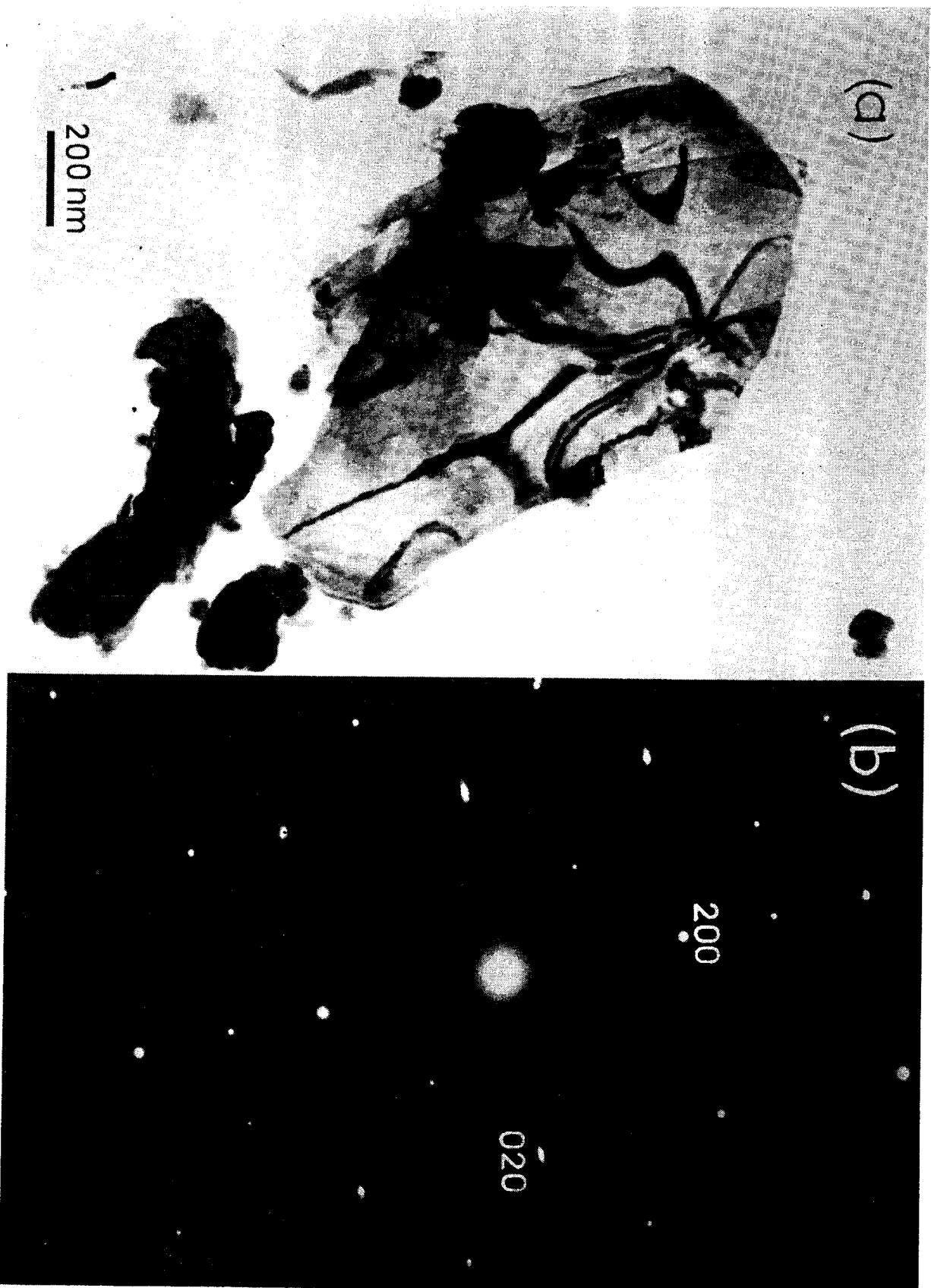


Fig. 4

a - Image en champ clair sur une céramique de la phase 2223 montrant un noeud avec 10 lignes de discommensuration
b - Diagramme de diffraction dans le plan (001)* correspondant.

Pour cette composition, il a été montré à partir d'étude aux R.X que les deux modulations (équations (1) et (2)) ont des amplitudes faibles. Les composantes des modulations incommensurables attendues sont respectivement : $\delta_1=0.22$ et $\delta_2=(0.10-0.11)$ (5).

Une inspection de la diffraction électronique (figure (4b)) révèle des satellites "flous" autour de certaines réflexions principales. La localisation de quelques uns des points indiqués par des flèches est en accord avec les valeurs précédentes de δ_i . $\delta_1=0.22$ et $\delta_2=0.10$.

Dans l'espace direct (figure (4a)), on observe un réseau sous jacent régulier de DCs parallèlement espacé de $d=(90\pm 15)\text{\AA}$. Dans certaines régions de l'échantillon, les DCs se distordent et se joignent en des noeuds. De plus, on distingue des contours courbés sombres. Une examination attentive des noeuds les plus intenses montre des noeuds de 10 DCs. De cette observation, nous en déduisons que :

$$\delta_0=1/10.$$

En combinant cette valeur δ_0 avec la distance d indiquée ci-dessus, et en utilisant les équations (3a) et (3b) nous obtenons :

$\delta_2-\delta_0 \approx 6.10^{-3}$, en accord avec la valeur attendue pour cette composition d'échantillon.

4.2.3.4 Conclusion

En résumé, l'analyse des trois précédentes situations conduit à différents vecteurs de "lock-in" associés à $\delta_0=(1/4),(1/7),(1/10)$.

Par ailleurs, Lee et al (10), ont observés des noeuds connectant respectivement 4,5 et 6 DCs, ces résultats impliquent pour δ_0 des valeurs égales à: $(1/4),(1/5),(1/6)$. Ces différentes périodicités commensurables restent latentes c'est à dire qu'elles n'apparaissent pas dans le réseau

réciroque, bien que quelques auteurs aient indiqué un lock-in occasionnel de modulations dans certains échantillons. Cependant, comme il a été montré, cette périodicité se manifeste indirectement sur l'espacement des DCs et leur multiplicité.

Les différents cas examinés semblent suggérer l'existence dans les composés au bismuth, d'un potentiel de réseau avec une composante particulièrement forte de périodicité $4b$. Un tel ordre local de superstructure a été précédemment rapporté par Hewatt, dans une étude de haute résolution des modulations incommensurables.(23)

Finalement, il faut noter qu'aucune modification du réseau de DCs n'a été détectée en étudiant les échantillons en fonction de la température entre la température ambiante jusqu'à 110°K . Ceci est en accord avec l'indépendance en fonction de la température du vecteur d'onde de la modulation (6).

REFERENCES

- [1]- C.H. Chen , D.J. Werder, S.H. Liou, H.S. Chen and H. Hong, Phys. Rev. B 37, 9834 (1988).
- [2]- T.M. Shaw, S.A. Shivashankar, S.J. La Placa, J.J. Cuomo, T.R. Mc Guire, R.A. Roy, K.H. Kelleher and D.S. Yee, Phys. Rev. B 37, 9856 (1988).
- [3]- R. Ramesh, G.Van Tendeloo and G. Thomas, Appl.Phys.Lett. 53, 2220 (1988).
- [4]- S. Ikeda, K. Aota, T. Hatano and K. Ogawa, Jpn.J.Appl.Phys. 27, L2040 (1988).
- [5]- L. Pierre , J. Schneck , D. Morin, J.C. Tolédano , J. Primot , C.Daguet and H. Savary, Ferroelectrics, 105, 81 (1990).
- [6]- M. Clin , K. EL Boussiri , J. Rezspski , D. Morin and J. Schneck , Revue Phys. Appl., 25 , 13 1990).
- [7]- Y. Matsui and S. Horiuchi, Jpn.J.Appl.Phys. 27, L 2306 (1988).
- [8]- Y. Le Page, W.R. Mc Kinnon, J.M. Tarascon and P. Barboux, Phys. Rev. B 40 6810 (1989).
- [9]- J.C. Tolédano, J. Schneck and L. Pierre. In Geometry and Thermodynamics. Edit. J.C Tolédano, Plenum Press, N.Y (1990).
- [10]- J.W.Lee , D.E. Laughin and S. Nam, Phys. Rev. B 41, 4093 (1990).
- [11]- W. L. Mc Millan , Phys. Rev. B 14 , 1496 (1976).
- [12]- G.J. Dolan, G.V. Chandrasekhar, T.R. Dinger, C. Feild and F. Holtzberg, Phys. Rev. Letters 62, 827 (1989).
- W.K. Kwork, U. Welp, G.W. Crabtree, K.G. Vanderwoort, R. Hulscher and J.Z. Liu, Phys. Rev. Letters 64, 966 (1990).
- [13]- K.K. Fung , S. Mc Kernan , J.W. Steeds and J.A. Wilson , J.Phys.C: Solid state Phys. , 14 , 5417 (1981).
- [14]- C.H. Chen , J.M. Gibson and R.M. Fleming , Phys. Rev. B 26, 184 (1982).

- [15]- G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, C. Manolikas and Wen Shulin, *Phys. stat. sol.(a)* 91, 483 (1985). Xiaoging Pan and H.G. Unruh, *J.Phys. : Condens. Matter*, 2, 323 (1990).
- [16]- L. Pierre, J. Schneck, D. Morin, J.C. Tolédano, J. Primot, C. Daguet and H. Savary, *J. Appl. Phys.* 68, 2296 (1990).
- [17]- R.S. Roth, C.J. Rawn and L.A. Bendersky, *J. Mater. Res.* 5, 46 (1990).
- [18]- Y. Gao, P. Le, J. Ye, P. Bush, V. Petricek and P. Coppens, *Physica C* 160, 431 (1989).
- [19]- J. Schneck, L. Pierre, J.C. Tolédano and C. Daguet, *Phys. Rev.* B39, 9624 (1989).
- [20]- J.C. Tolédano and P. Tolédano . *The Landau Theory of Phase Transitions*, Chap V. World Scientific, Singapore (1987).
- [21]- F. Vallet, R. Schilling and S. Aubry, *Europhysics Letters* 2, 815 (1986).
- [22]- L. Pierre, J.Schneck, J.C. Tolédano and C. Daguet, *Phys. Rev.* B41, 766 (1990).
- [23]- E. Hewatt, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 13, 297 (1988).

CHAPITRE 5

CHAPITRE 5

M.E.H.R ET SIMULATION DES PHASES MODULEES DES COMPOSES (2212) ET (2223)

Dans ce chapitre, nous présentons une étude par microscopie électronique en haute résolution des modulations incommensurables, qui apparaissent dans les composés supraconducteurs d'oxydes de bismuth pur et substitués au plomb. Ces observations ont été menées sur un échantillon de céramique, et deux couches minces. Les images obtenues sont comparées à des images de simulation, réalisées à partir d'un modèle de modulation displacive transverse et longitudinale, dont nous expliciterons le contenu dans le chapitre suivant, qui sera consacré à une description structurale phénoménologique de ces matériaux.

5.1 ETUDE SUR CERAMIQUE

La figure 1 représente l'image en haute résolution le long d'un axe perpendiculaire à [110], d'un échantillon de céramique de composition chimique nominale $\text{Bi}_{1.4} \text{Pb}_{0.6} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$. Cette céramique qui contient plus de 95 % de la phase (2223), a été amincie par bombardement aux ions d'argon, en vue de son observation par microscopie électronique en transmission. Cette étude a été réalisée au Département de Recherche Fondamentale sur la matière condensée du centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (C.E.N.G), sur le microscope Jeol 400CX. Cette image est constituée de points blancs intenses représentant les atomes de bismuth, entre les plans desquels apparaît une séquence d'empilement représentée par des points d'intensité plus faible, à savoir: Sr-Cu-Ca-Cu-Sr (les atomes d'oxygène ne sont pas visibles). Le décalage de plans BiO adjacents entraîne un doublement de maille le long de l'axe c. Les assertions précédentes, concernant la signification de l'image haute résolution obtenue, ont pu être émises, après que des images simulées comparables aux observations de la figure 1 aient été réalisées. En particulier, ce sont les simulations d'images qui ont permis d'affirmer que les points blancs qui apparaissent sur la photographie de haute résolution, correspondent à des positions occupées par les différents atomes du composé.

Les modulations ne sont pas visibles sur ce cliché, en effet, elles se produisent le long de la direction b du réseau orthorhombique, dont nous voyons ici une projection. Afin d'avoir accès plus aisément au plan b-c du réseau, nous avons entrepris d'étudier des couches minces préorientées (l'axe c étant perpendiculaire à la couche).

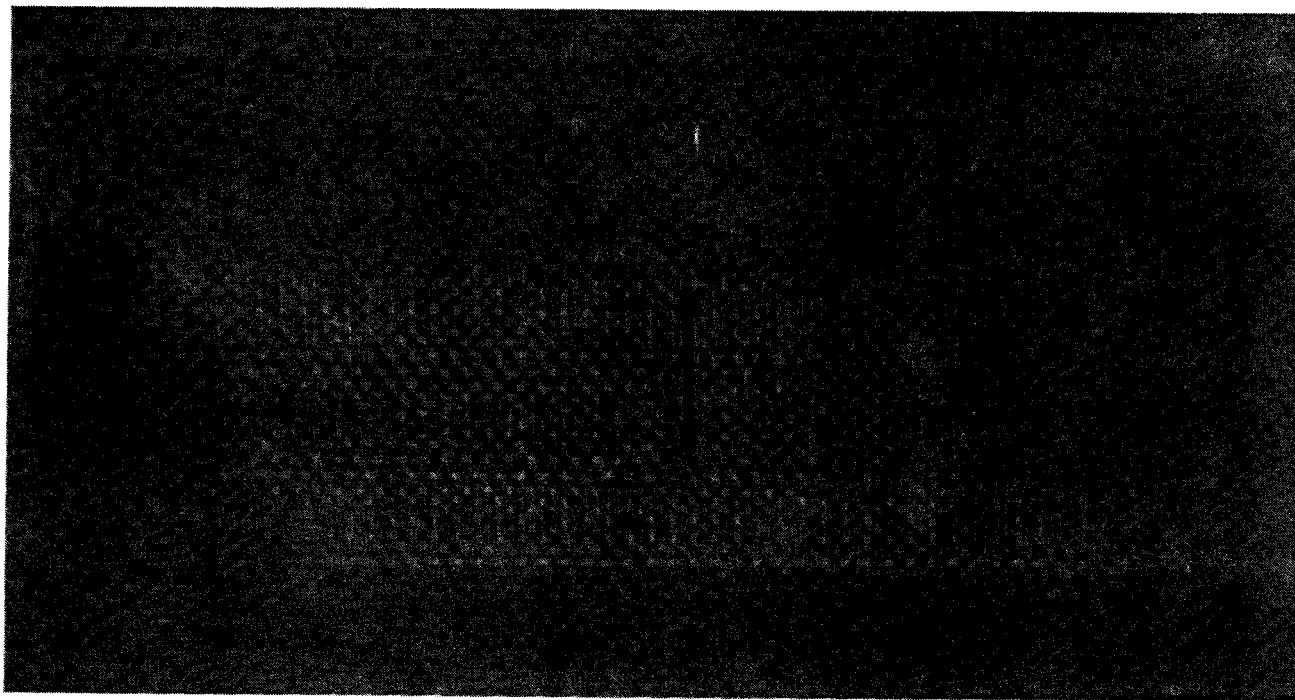


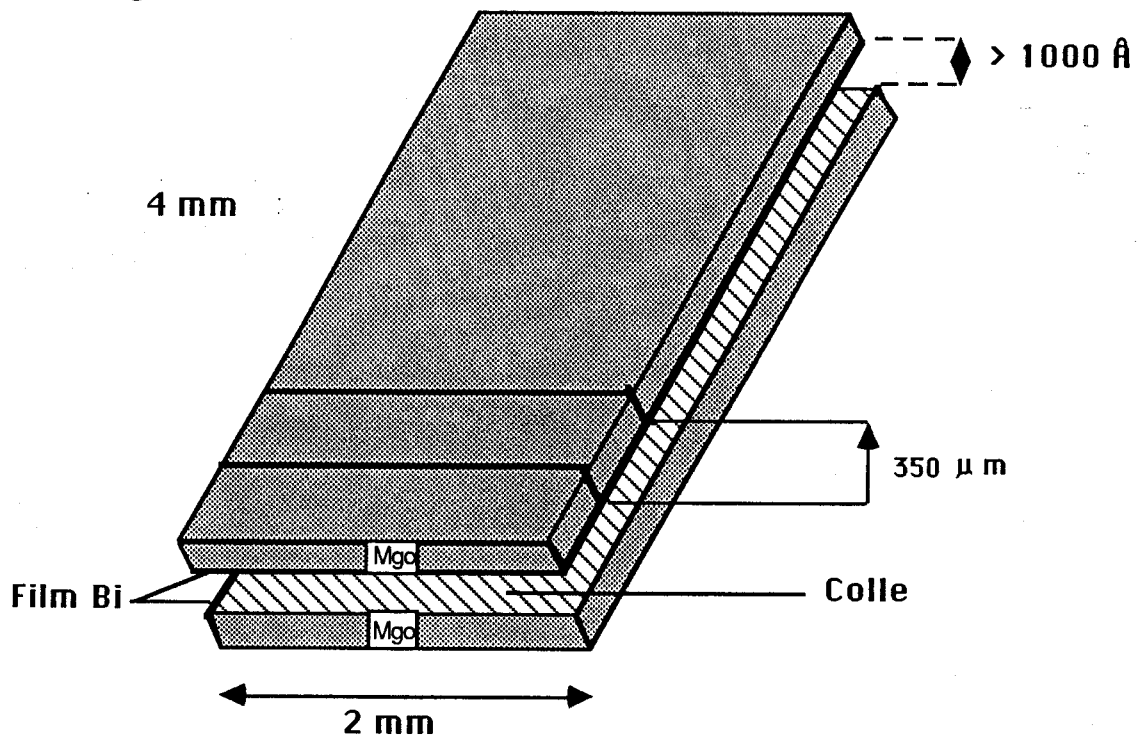
Fig. 1 M.E.H.R. dans la direction $[1\bar{1}0]$ sur une céramique de composition $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Nous présentons ci-dessous, les résultats de M.E.H.R relatifs aux deux couches minces. La première contient essentiellement la phase (2212) sans plomb, et la deuxième, substituée au plomb, contient 72% de la phase (2223).

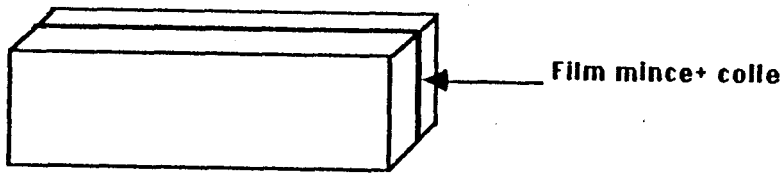
5.2 METHODE DE PREPARATION POUR L'AMINCISSEMENT DE COUCHES MINCES

Les échantillons déposés sur un substrat d'oxyde de magnésium sous forme de plaquette, sont tout d'abord coupés en deux morceaux par leur milieu à l'aide d'une scie en diamant, puis les faces portant le dépôt sont collés l'une contre l'autre avec de l'Araldite. Après 24 heures sous presse, les échantillons sont amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur de $200\mu\text{m}$. La tranche obtenue est ensuite polie jusqu'à une épaisseur d'environ 30 à $40\mu\text{m}$, puis bombardés aux ions. les schémas ci-dessous illustrent la procédure suivie.

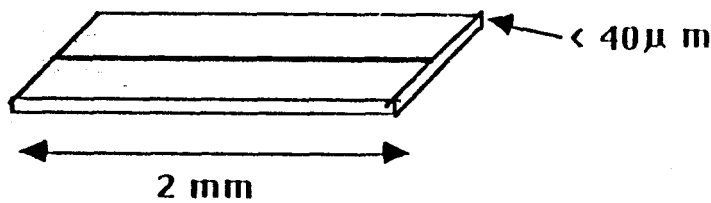
a- Collage



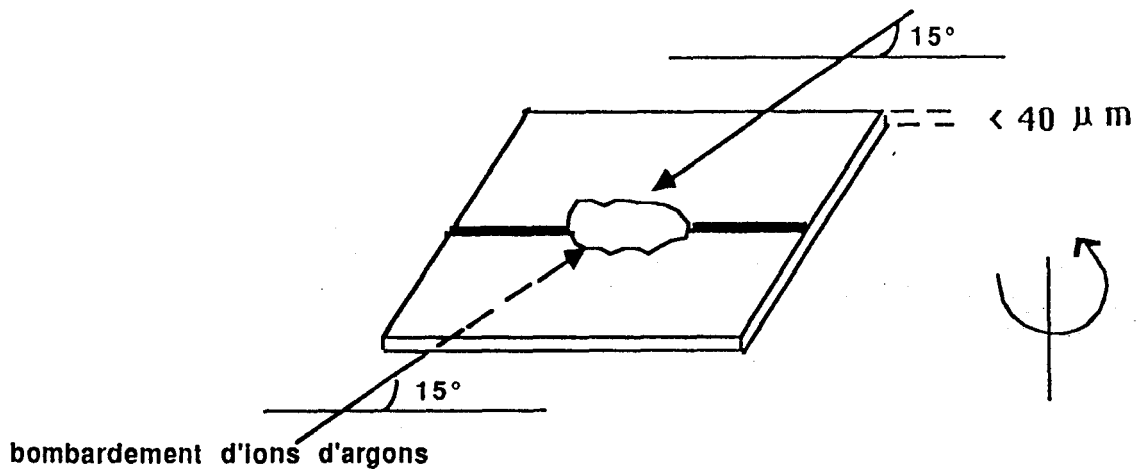
b-Découpage scie diamant



c-Pollissage mécanique



d- Amincissement par bombardement ionique



L'amincissement a été effectué par le service de préparation du CEMES de manière à obtenir l'axe c dans le diagramme de diffraction . Nous avons pu sélectionner des grains orientés convenablement dans le plan b-c. Ces derniers ont été étudiés au microscope Jeol 200CXT du CEMES au laboratoire optique électronique du C.N.R.S à Toulouse.

5.3 RESULTATS EN DIFFRACTION ELECTRONIQUE SUR COUCHES MINCES

5.3.1 Phase (2212) (sans plomb)

La figure (2) représente le diagramme de diffraction électronique dans le plan $(100)^*$, d'un grain de la phase (2212). Les paramètres b et c mesurés sur le cliché valent $b=5.4\text{\AA}$ et $c=31\text{\AA}$.

Le diagramme qui montre l'existence de taches satellites autour des taches principales, révèle la présence d'une modulation incommensurable comme nous l'attendions.

Le vecteur d'onde q de la modulation admet une composante commensurable le long de l'axe c et incommensurable suivant l'axe b . Le vecteur d'onde est de la forme: $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$. Nous avons calculé d'après ce cliché le paramètre d'incommensurabilité δ_1 , sa valeur est égale à 0.21, soit une longueur d'onde répartie sur 5 mailles environ.

5.3.2 Phase (2223) (avec plomb)

La figure(3) représente le diagramme de diffraction électronique dans le plan b - c d'un grain de la phase (2223). Les paramètres b et c calculés sur le cliché valent $b=5.4\text{\AA}$ et $c=37\text{\AA}$ caractéristiques de la phase (2223).

Les taches satellites dans ce plan sont uniquement réparties dans la direction b , ce qui se traduit par un vecteur d'onde q de la forme: $q_2 = \delta_2 b^*$. Cette modulation, comme nous l'avons précisé précédemment, correspond à la modulation de type plomb. Le paramètre de modulation calculé vaut à peu près 0.11, autrement dit, une longueur d'onde répartit sur 10 mailles environ. Nous avons présenté jusqu'à présent que les résultats en diffraction

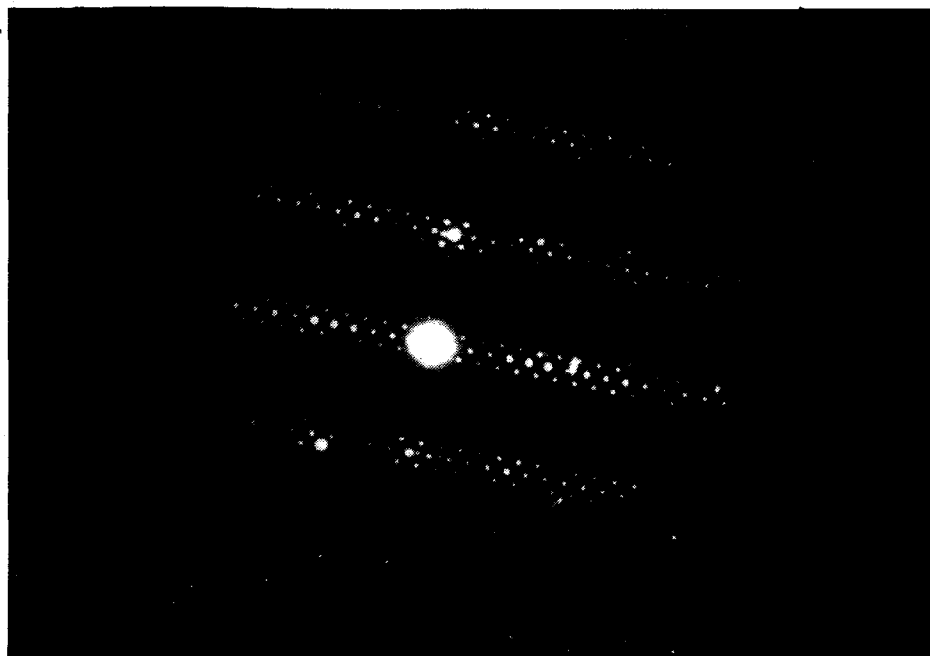


Figure 2: Diagramme de diffraction électronique dans le plan b^*c^* , $(100)^*$ sur une couche mince de la phase (2212). $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$ avec $\delta_1 = 0.21$

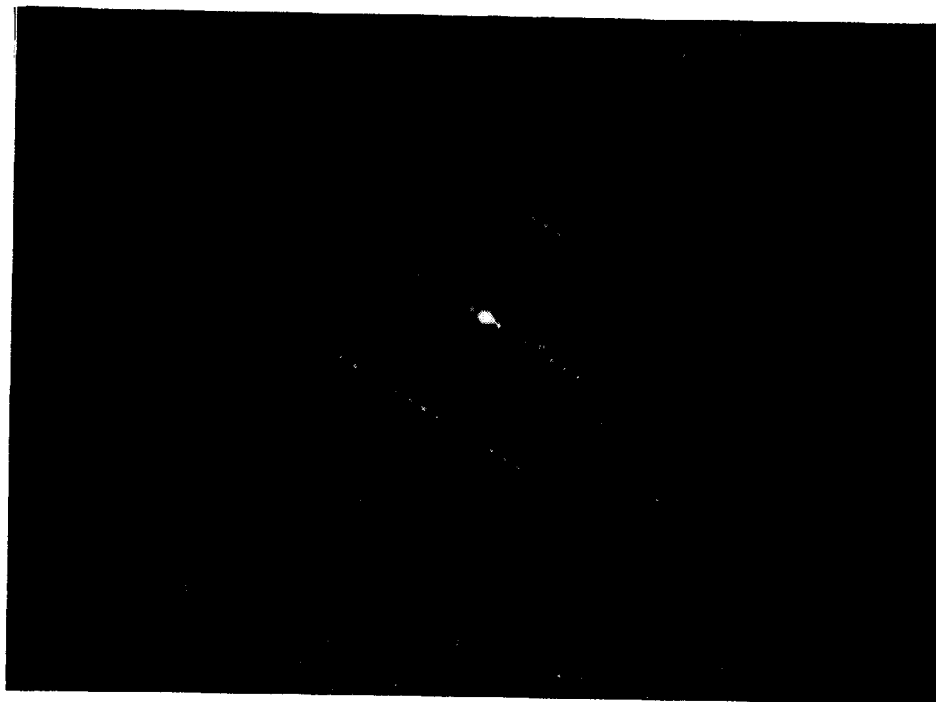


Figure 3: Diagramme de diffraction électronique dans le plan b^*-c^* , $(100)^*$ sur une couche mince de la phase (2223). $q_2 = \delta_2 b^*$ avec $\delta_2 = 0.11$

électronique correspondant aux 2 types de modulation. Voyons comment ces situations se traduisent dans le réseau direct.

5.4 RESULTAS DE M.E.H.R

5.4.1 Modulation type bismuth (phase 2212)

Nous avons réalisés différentes images haute résolution correspondant à différentes focalisations. La figure(4) montre que les ondes de gondolements de deux plans BiO adjacents sont déphasés de π . Le paramètre c calculé sur l'image vaut 31Å ce qui correspond bien au paramètre c de la phase (2212).

Les positions des atomes de bismuth dans les couches Bi_2O_2 , sont réparties de manière inhomogènes et les distances entre atomes de bismuth varient à peu près sinusoïdalement le long de la direction b.

En d'autres termes, la concentration en atomes de bismuth varie périodiquement à l'intérieur des couches Bi_2O_2 (ondes de densité atomique), formant des régions à forte concentration en bismuth. Cependant, pour vérifier ces déplacements d'atomes de bismuth, il nous faut un modèle de la structure modulée pour simuler les images, que nous présenterons dans le paragraphe 5.5.

5.4.2 Modulation type plomb (phase 2223)

De la même façon, nous avons obtenu différentes images hautes résolution correspondant à différentes séries focales, sur un grain orienté dans le plan b-c.

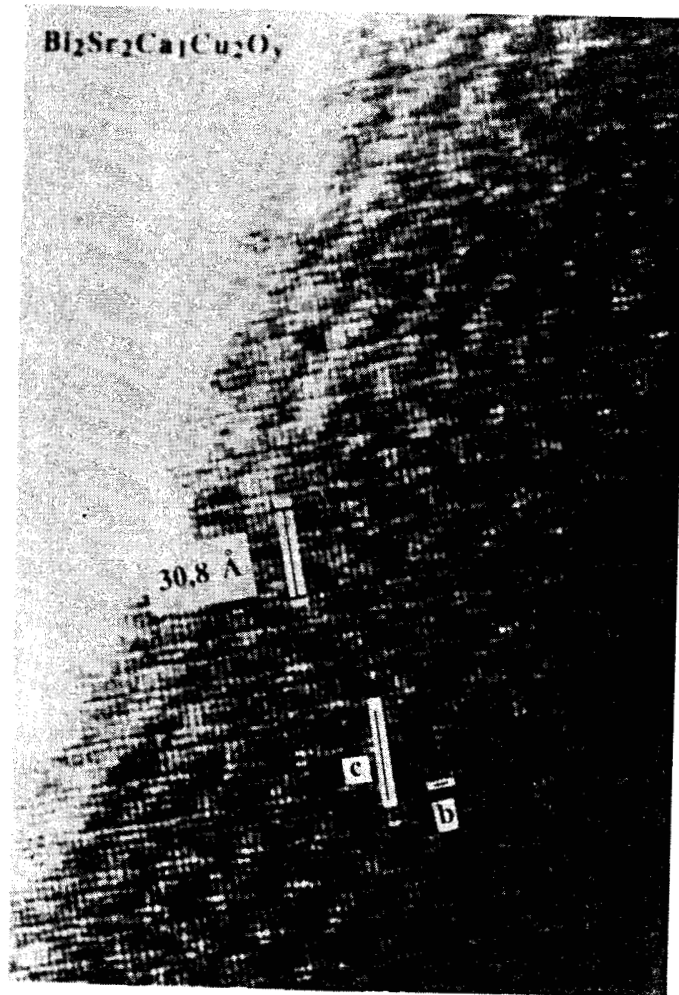


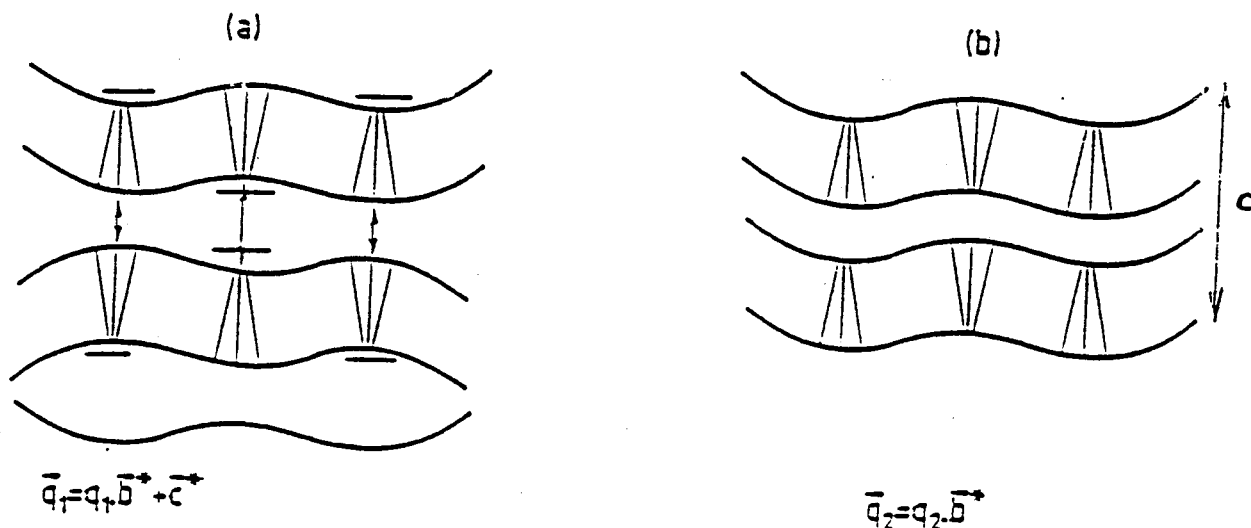
Figure 4 : M.E.H.R. dans le plan $b^* - c^*$ sur une couche mince de la phase (2212) montrant la modulation type Bi.

La figure (5) montre que les ondes de gondolement de deux blocs consécutifs sont différentes des précédents (modulation type bismuth): elles sont en phase.

La distance qui sépare deux blocs semble constante le long de la direction de la modulation.

De la même façon, pour déterminer quels types d'atomes dans la structure induisent la modulation, il est nécessaire de simuler ces images à partir d'un modèle.

Nous pouvons schématiser les deux types de modulation réalisées par les schémas suivants.



Shéma représentant l'empilement des blocs structuraux:
 (a) L'empilement des blocs est en opposition de phase (modulation type Bi)
 (b) L'empilement des blocs est en phase (modulation type Pb).

Des modèles de modulation displacive transverse et longitudinale, agissant sur les atomes de bismuth et de strontium ont été simulés et corréllés aux résultats de microscopie électronique. Nous expliquerons dans le chapitre 6, l'origine de ces types de déplacements.



Figure 5 : M.E.H.R. dans le plan $b^* - c^*$ sur une couche mince de la phase (2223) montrant la modulation type Pb.

5.5 SIMULATION DES IMAGES DE M.E.H.R

Ces simulations ont été réalisées à l'aide du logiciels TEMPAS sur le calculateur Alliant du CEMES (Toulouse).

Nous avons indiqué plus haut que le groupe d'espace correspondant à la structure moyenne de ces composés est Bbmb, qui est équivalent au groupe Cccm (n°66) des tables de cristallographie. La structure moyenne est bien évidemment non modulée. Le calcul de simulation consiste tout d'abord à rentrer les positions des atomes correspondant à la structure moyenne dans l'ordinateur, ainsi que toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace Bbmb. La structure réelle modulée est obtenue après déplacement de certains atomes. Des modèles de modulation displacive agissant sur les atomes de bismuth, de strontium ont été invoqués pour décrire ces modulations.

5.5.1 Modulation type bismuth (phase 2212)

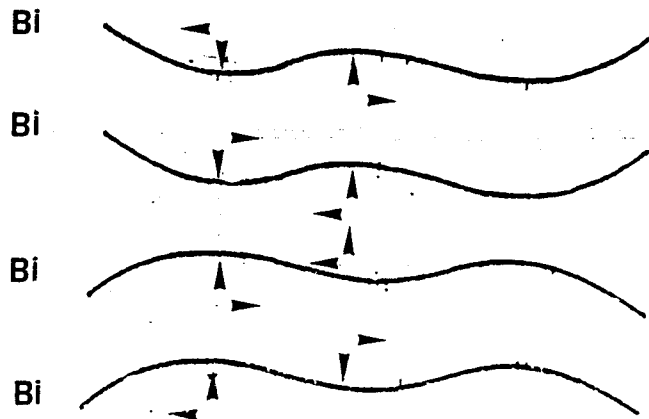
Le tableau 1 représente les positions des atomes de la phase (2212) proposées par P. Millet et al (1).

Atome	τ	x	y	z
Bi	1	0,4479 (1)	0,229 (1)	0
Ca	1	1/4	3/4	0
Sr	1	0,3596 (3)	0,740 (2)	0
Cu	1	0,3025 (4)	0,252 (3)	0
O1	1	0,299 (1)	0	1/4
O2	1	0,302 (2)	1/2	1/4
O3	1	0,371 (1)	0,21 (1)	0
O4°	1	0,445 (1)	0,202 (7)	1/2

Tableau 1. Positions des atomes de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. (Ref.1)

Ces positions atomiques correspondent à une structure moyenne orthorhombique de groupe d'espace Bbmb.

Nous avons déplacé les atomes de Bismuth et de strontium selon le modèle ci-dessous.



Ce déplacement se fait d'une manière sinusoïdale, et s'écrit sous la forme: $W=A \sin (360.y)$ où A est l'amplitude de la modulation et y la position de l'atome dans la direction y (car le vecteur d'onde est colinéaire à b).

En ce qui concerne les atomes de bismuth, nous avons pris une amplitude de $A=0.05$ et pour les atomes de strontium nous avons pris une amplitude égale à 0.02 car l'amplitude de la modulation dans les plans Bismuth Oxygène est plus important que dans les plans strontium oxygène.

Pour fonctionner, le programme a besoin des paramètres suivants:

- Les paramètres de maille a, b et c.
- Le groupe d'espace (Bbmb).
- La tension d'accélération des électrons du microscope utilisé (ici 200KV).
- Le plan cristallographique étudié (ici (100)).
- La constante d'aberration de sphéricité ($C_s=1.3\text{mm}$)

Les images sont calculées en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et de la défocalisation. La figure (6) représente le potentiel projeté de la phase (2212) correspondant au modèle appliqué.

Les images simulées sont représentées dans le figure (7)

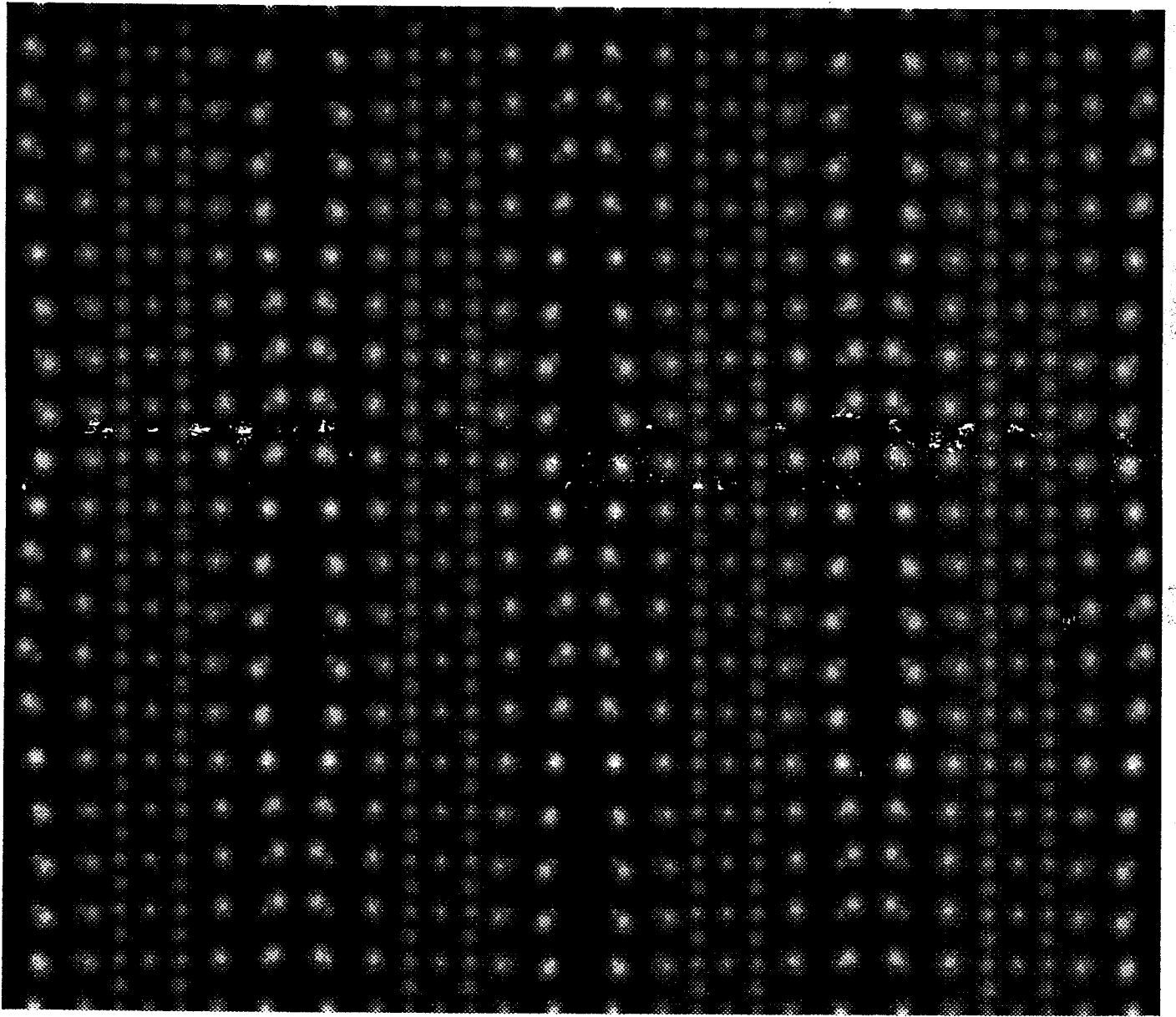
La comparaison semble conduire à un bon accord entre image expérimentale et image simulée pour les conditions $T \sim 30 \text{Å}$, $D_f = -1000 \text{Å}$ (figure 8). Ceci nous permet de constater avec une certaine confiance que ce sont bien essentiellement les atomes de bismuth dont les déplacements induisent cette modulation. Bien évidemment, les atomes de Calcium et de Cuivre suivent également ces déplacements, mais avec des amplitudes plus faibles.

5.5.2 Modulation de type Plomb (phase 2223)

De la même manière que précédemment pour la phase (2212), nous avons procédé aux calculs de simulation de la phase (2223). Pour les positions des atomes dans la structure moyenne correspondant à la phase (2223), nous nous sommes référés à l'article de A. SEQUEIRA et al (Ref 2). Les positions atomiques sont données dans le tableau (2).

Atom	Site	<i>N</i>	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)	<i>B</i> (Å ²)
Bi	(8i)	0.68(2)	0.0	0.724(3)	0.4602(2)	2.2(2)
Sr	(8i)	0.70(2)	0.0	0.295(3)	0.3802(3)	3.5(3)
Ca	(8i)	1.09(2)	0.0	0.254(4)	0.2972(2)	1.2(2)
Cu(1)	(8i)	0.47(1)	0.0	0.755(11)	0.2629(4)	4.3(5)
Cu(2)	(8i)	1.00	0.0	0.755(3)	0.3318(2)	1.0(2)
O(1)	(8i)	1.09(3)	0.25	0.0	0.2517(5)	0.5(2)
O(2.1)	(8h)	0.52(3)	0.25	0.5	0.3443(9)	1.3(3)
O(2.2)	(8h)	0.26(1)	0.25	0.0	0.3461(18)	1.3
O(2.3)	(8h)	0.56(2)	0.25	0.0	0.2925(5)	0.8(3)
O(2.4)	(8h)	0.10(1)	0.25	0.5	0.3024(25)	0.8
O(3)	(8i)	0.80(1)	0.0	0.770(5)	0.3756(4)	5.7(5)
O(4)	(8i)	1.02(2)	0.0	0.329(4)	0.4613(4)	9.1(5)

Tableau 2. Positions des atomes de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. (Ref. 2)



PROJECTED POTENTIAL: BiSrCaCuO 2212 $G_{max}=2.0\text{\AA}^{-1}$

Figure 6. Potentiel projeté de la phase (2212).

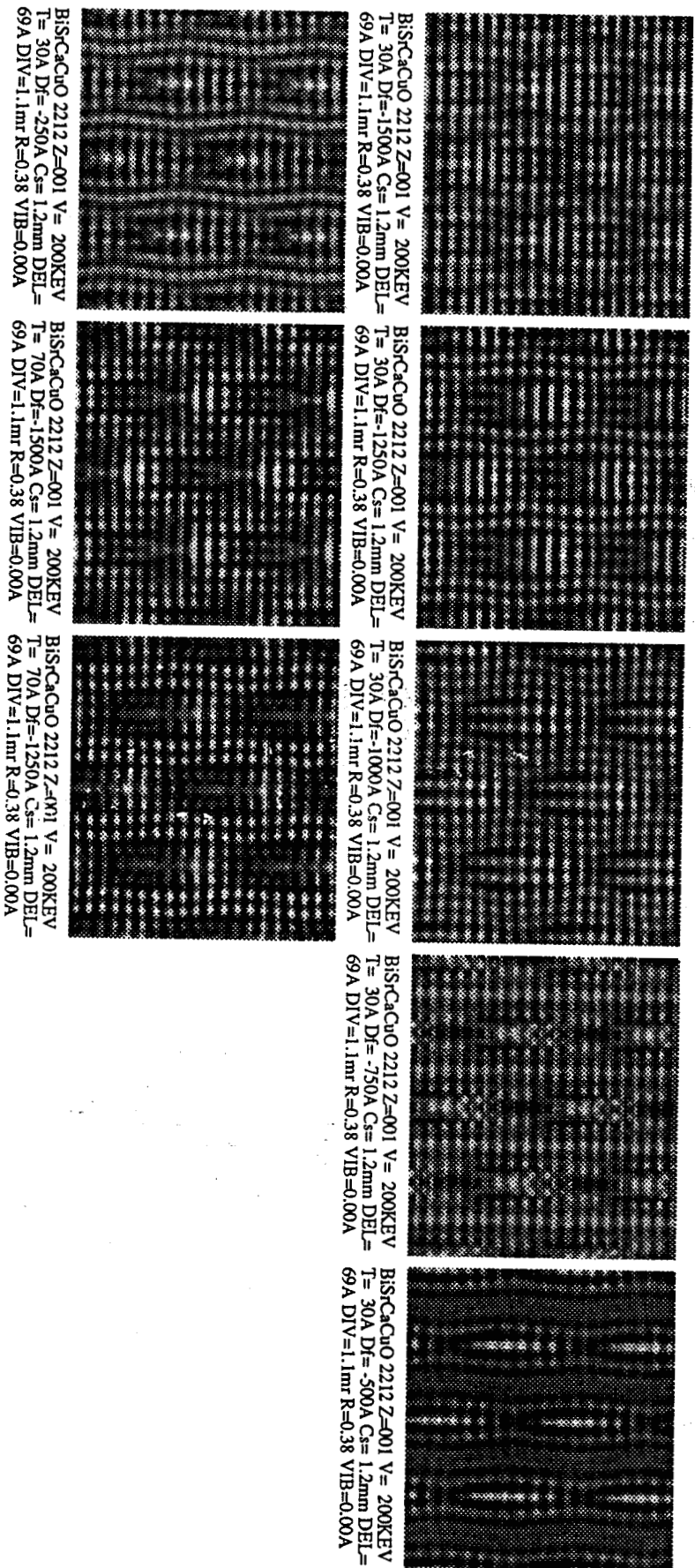


Figure 7. Images simulées de la phase (2212).

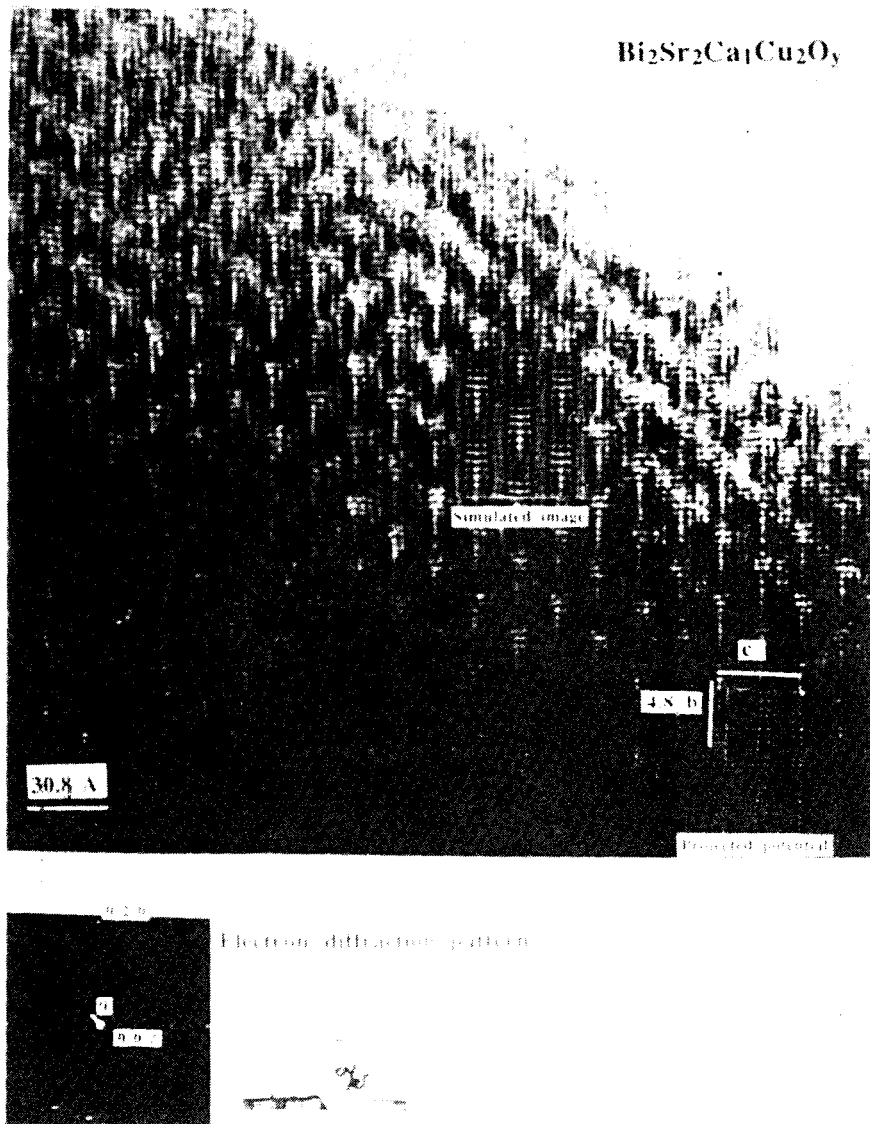
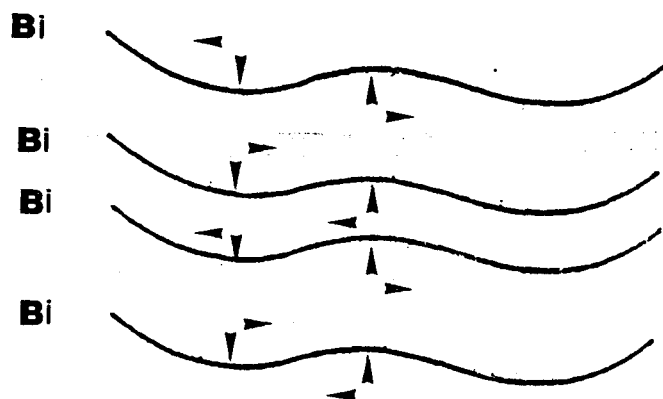


Figure 8 : M.E.H.R. du plan $b^* - c^*$ sur une couche mince de la phase (2212). L'image simulée et le potentiel projeté sont présentés pour comparaison

Le groupe d'espace considéré est A_ma₂. Tenant compte de ces positions atomiques, la structure moyenne de cette phase est représentée dans la figure (9). Nous avons fait déplacer les atomes de bismuth et de strontium selon le modèle ci-dessous:



Ce déplacement est sinusoïdal de la forme $[A \sin (360.y)]$ où A est l'amplitude de l'onde et y la position de l'atome dans la direction b.

Les images simulées sont représentées dans la figure (10)

Nous pouvons corréler ces images aux résultats de microscopie électronique haute résolution représentés plus haut (figure 11).

5.6 DISCUSSION

* La modulation des composés au bismuth pur non substitués, comme nous l'avons vu en M.E.H.R montrent que dans les plans bismuth-oxygène qui bordent une couche pérovskite, les ondes de compression sont identiques mais déphasées de π , et la longueur d'onde de compression du plan bismuth du dessus est décalé d'une demie longueur d'onde par rapport au plan du dessous. En fait, les plans bismuth qui limitent le bloc, non seulement ont une onde de compression dans la direction du plan mais également des

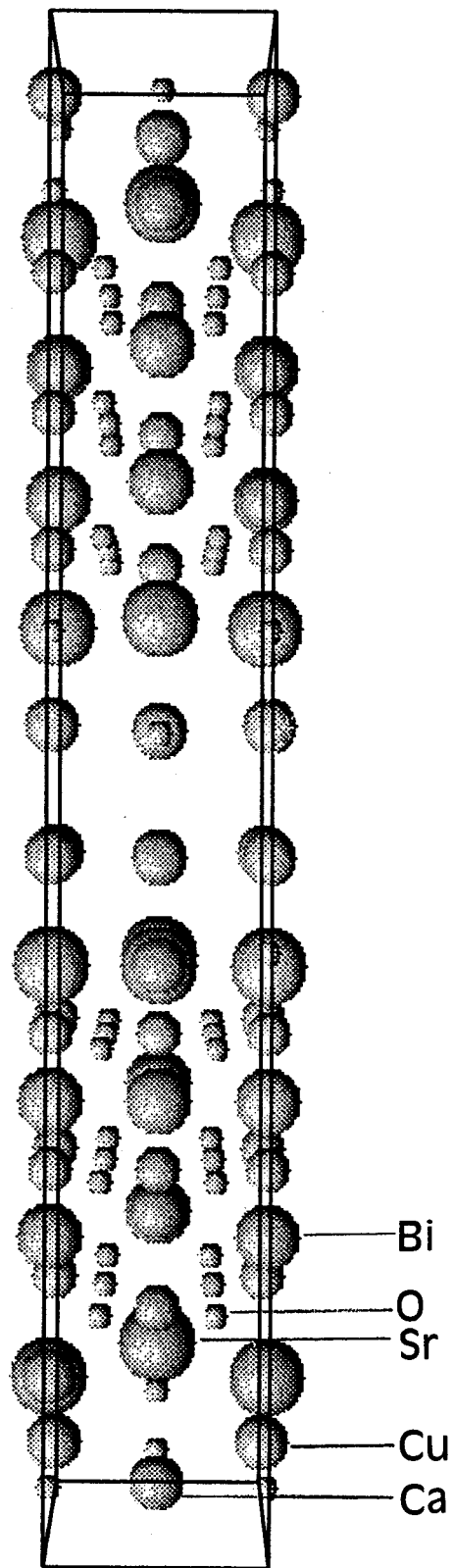
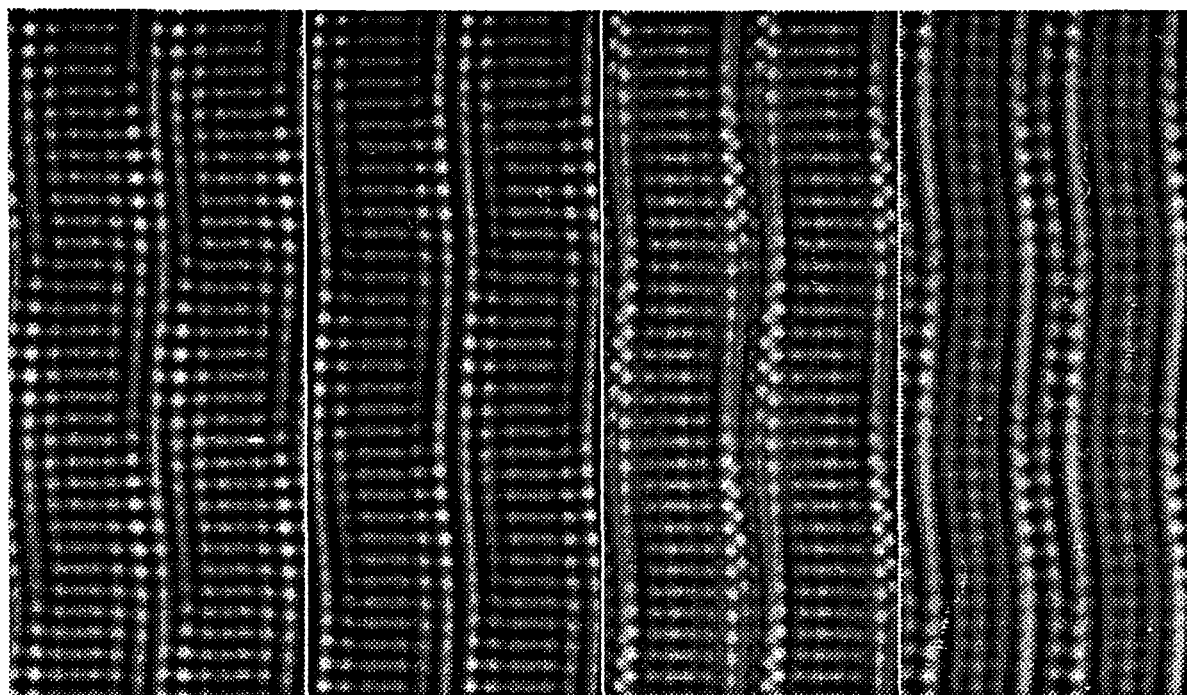


Figure 9. Structure moyenne de la phase (2223).



2223
Z=001 V= 200KEV T= 30A
Df=-1250A Cs= 1.3mm DEL=
69A DIV=1.1mr R=0.38 VIB=
0.00A

2223
Z=001 V= 200KEV T= 30A
Df=-1000A Cs= 1.3mm DEL=
69A DIV=1.1mr R=0.38 VIB=
0.00A

2223
Z=001 V= 200KEV T= 30A
Df= -750A Cs= 1.3mm DEL=
69A DIV=1.1mr R=0.38 VIB=
0.00A

2223
Z=001 V= 200KEV T= 30A
Df= -500A Cs= 1.3mm DEL=
69A DIV=1.1mr R=0.38 VIB=
0.00A

Figure 10. Images simulées de la phase (2223).

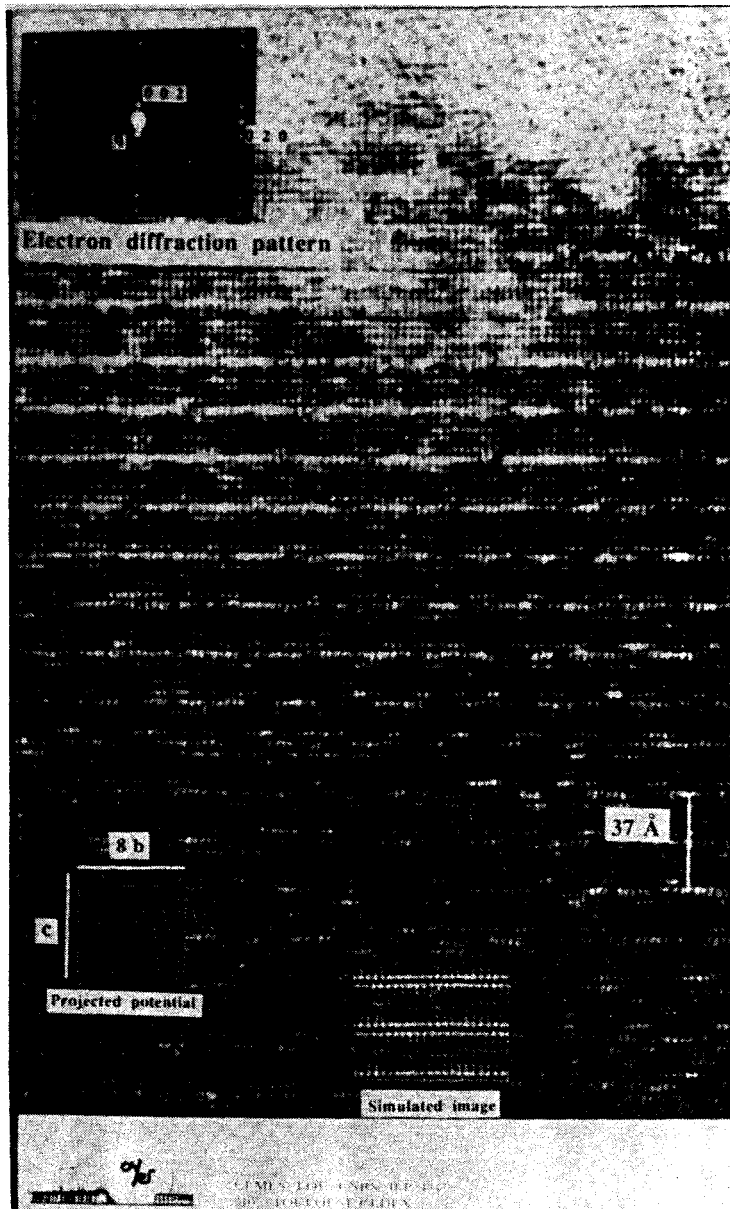


Figure 11 : M.E.H.R. du plan $b^* - c^*$ sur une couche mince de la phase (2223). L'image simulée et le potentiel projeté sont présentés pour comparaison

gondolements avec des déplacements le long de l'axe c ces ondes de gondolements, sont en phases.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, si on suppose que le bloc subit une onde de compression, en phase dans les deux plans bismuth, la couche pérovskite passive subira la déformation, ce qui accroît l'énergie élastique ($c/2 \epsilon^2$) du système. ceci n'est pas favorable à la stabilité du système qui doit correspondre à un état d'énergie minimum.

Par contre, si on décale d'une demie période les ondes de deux plans bismuth, on réalise un cisaillement, ce qui est énergiquement plus favorable.

Ces arguments expliquent pourquoi les ondes bismuth oxygène ont tendance à se décaler d'une demie période.

Comme dans ce composé de référence, il existe un plan de clivage (001) entre deux plans bismuth adjacents. Ceci résulte du fait que les interactions entre ces plans sont faibles. Le déphasage des ondes de gondolement des blocs consécutifs vaut π .

* Quand on substitue du plomb au bismuth, il y a un changement qualitatif dans l'arrangement des atomes, comme le montre les résultats de M.E.H.R. Les blocs consécutifs deviennent plus fortement liés, et les modulations des plans bismuth oxygène adjacents sont en phases. Ces composés avec du plomb ne sont pas facilement clivable. La distance qui sépare deux blocs, n'est pas modulée. Elle est constante le long de la direction de la modulation. La raison pour laquelle ceci se produit, vient du fait que le plomb est un élément divalent (Pb^{2+}) qui se substitue à un élément trivalent (Bi^{3+}), ceci change le type de liaison chimique dans les plans et dans les couches. Les liaisons deviennent covalentes ce qui empêche la distance des deux blocs consécutifs de varier. Les ondes de gondolement des deux blocs consécutifs se mettent en phase.

* Le mécanisme qui nous semble le plus adapté pour expliquer l'origine de la modulation de la famille Bi-Sr-Ca-Cu-O est lié, comme l'a remarqué ZANDERGEN et al et confirmé ensuite par J.C TOLEDANO, à ce qu'on appelle une frustration structurelle.

En effet, dans les oxydes de bismuth (Bi_2O_3), la distance Bi-O standard généralement observée est de l'ordre de 2.1 \AA (figure 12a). alors que la distance BiO réalisée dans ces composés supraconducteurs est de l'ordre de 2.7 \AA (figure 12b). Cette frustration, est liée à l'existence pour un même atome d'oxygène, de plusieurs types de liaisons avec ces différents voisins, en particulier des liaisons Bi-O et Sr-O.

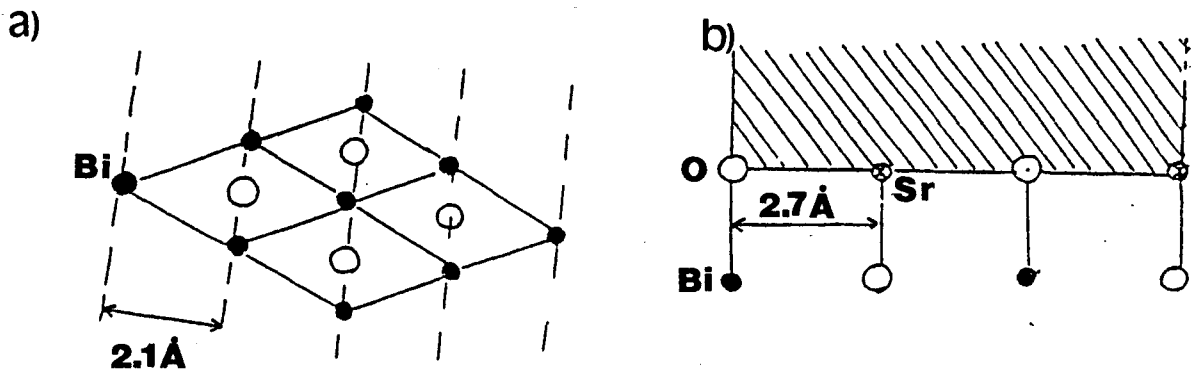


Figure 12. (a) La distance (2.1 \AA) Bi-O généralement observée dans les oxydes de bismuth.
(b) La distance (2.7 \AA) imposée aux plans BiO, par la couche pérovskite.

Ces liaisons sont assez fortes, par conséquent la couche pérovskite a une distance naturelle entre le strontium et l'oxygène de 2.7 \AA . Cette distance, imposée par la couche pérovskite, relativement rigide, entraîne une frustration des plans bismuth-oxygène, dont la distance n'est pas réalisée. L'origine de la modulation dans les plans bismuth-oxygène serait donc structurale, et

serait liée au fait que les plans Bi-O sont fortement liés aux couches pérovskites.

On suppose que l'on a affaire à un modèle physique où l'on a un réseau rigide à 2.7 Å. Dans ce cas, la théorie des atomes absorbés dit que la longueur d'onde de la modulation est : $q \approx (a - a_0)/a$ où a_0 est la distance naturelle Bi-O dans les plans Bi-O, et a est la distance correspondante dans le réseau pérovskite.

$$a = 2.7 \text{ \AA}$$

$$a_0 = 2.1 \text{ \AA}$$

Si on calcule q on trouve $q = (2.7 - 2.1)/2.7 = 0.22$ ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale du nombre d'onde de la modulation ($q = 0.21$). Il semble donc que ce modèle de frustration des liaisons dans les plans Bi-O, explique bien l'origine de la modulation incommensurable.

* En ce qui concerne la modulation type plomb, la situation est plus compliquée.

Le plomb Pb^{2+} a quatre électrons périphériques dont seulement deux participent à des liaisons covalentes, les deux autres s'apparient entre eux et forment une paire inactive ou paire neutre. Le bismuth a cinq électrons périphériques, mais trois seulement donnent des liaisons covalentes, les deux autres s'apparient entre eux et forment une paire inactive (3).

Le bismuth a trois liaisons chimiques avec ses voisins, deux dans les plans bismuth-oxygène et une avec un oxygène de la couche pérovskite.

La paire inactive va nécessairement se placer dans l'intervalle entre deux blocs. La grande séparation entre ces blocs, dans les composés sans plomb, (3.2 Å), correspond à l'extension spatiale naturelle de ces paires selon l'axe c . Le plomb va établir des liaisons covalentes qui vont être de l'ordre de 2.1 Å entre les deux blocs. Ceci conduit d'une part, à une diminution de la distance moyenne entre deux blocs, et d'autre part, localement à l'endroit où il y a une

liaison chimique (BiO,PbO), la paire inactive n'a plus suffisamment d'espace entre le deux plans (Bi,Pb)O, et va se réorienter dans l'un de ces plans en repoussant les atomes d'oxygène au voisinage du bismuth à une distance de 3.2Å, dont la conséquence est d'acroître en moyenne la distance naturelle entre un bismuth et les oxygènes voisins. Cette distance, au lieu d'être égale à 2.1Å partout, ne prend cette valeur qu'aux endroits où il y a des liaisons covalentes et est égale à 3.2Å là où la paire inactive s'est placée.

Par conséquent, si on introduit 25% de plomb, on aura 25% (respectivement 75%) de la longueur égale à 3.2Å (respectivement 2.1Å). Compte tenu de la formule précédente $q=(2.7-2.3)/2.7=0.14$, qui est à comparer à la valeur expérimentale qui vaut 0.11.

Ces résultats montrent qu'il semble bien que l'origine de ces modulations dans la maille soit liée au désaccord de maille existant entre la distance naturelle Bi-O et la distance imposée par les couches pérovskites.

REFERENCES

- [1] P. Millet. THESE de Doctorat de l'université Paul Sabatier de Toulouse, soutenu le 26 Janvier 1990 sur "Supraconducteurs à haute température critique (Famille 123 et 2212). Influence de la substitution de terres rares: Synthèses, Structures (RX), Microstructures (M.E) et propriétés physiques.
- [2] A. Sequeira, J.V. Yakhmi, R.M. Iyck, H. Rajagopal and P.V.P.S.S. Sastry *Physica C* 167 (1990) 291-296
- [3] A. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, p23, Clarendon Press (Oxford 1962)

CHAPITRE 6

CHAPITRE 6

MODELE PHENOMENOLOGIQUE DES COMPOSES SUPRACONDUCTEURS A BASE DE BISMUTH

6.1 INTRODUCTION

L'un des problèmes essentiels et non encore complètement résolu concernant les matériaux supraconducteurs à haute température critique, a trait à la détermination de leur structure cristallographique.

La caractérisation structurale de ces composés est rendue difficile pour plusieurs raisons parmi lesquelles on peut citer tout d'abord, le nombre relativement important d'atomes dans une maille, par exemple pour la phase (2201) de l'oxyde de bismuth, la maille de la structure moyenne orthorhombique a pour dimension $5.4\text{\AA} \cdot 5.4\text{\AA} \cdot 25\text{\AA}$, et contient quatre formules unités $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, soit 44 atomes; le défaut de stoechiométrie en

oxygène, dont on sait qu'il joue un rôle déterminant pour l'apparition de la supraconductivité, et enfin l'existence de modulations incommensurables dans certains composés. Néanmoins, cette recherche peut être favorisée si l'on remarque que tous les composés supraconducteurs à haute température critique communs à ce jour, ont la particularité de posséder des éléments de structure communs, qui ont déterminé leur appartenance à la vaste famille des pérovskites.

Ainsi, dans ce chapitre, l'élément de structure qui est le dénominateur commun à tous les composés, est pris comme point de départ à partir duquel les différentes structures des supraconducteurs sont obtenues. En particulier, nous montrons que dans le cas des oxydes de bismuth supraconducteurs, leur structure peut être dérivée d'une structure mère pérovskite désordonnée cubique de groupe d'espace $Im3m$.

6.2 Description de la famille mère : les pérovskites

6.2.1 Pérovskites ordonnées

Initialement la structure pérovskite désigne le titanate de calcium ($CaTiO_3$), aujourd'hui ce terme s'applique à de nombreux composés dont la structure cristallographique dérive de celle du titanate de calcium.

Ces composés dont la structure est du type pérovskite ont pour formule chimique ABX_3 où A, B sont des cations métalliques et X un anion non métallique, (figure 1), tel que l'oxygène mais aussi des allogènes (Le fluore, le brome et le chlore), peut se présenter comme des empilements alternés de plans BX_2 et AX , les cations A et B occupent respectivement le centre et les sommets d'un cube. Les anions X entourent les sites B occupés par les cations les plus petits formant des octaédres. La structure peut également être décrite comme un arrangement de polyédres octaédriques liés par leurs

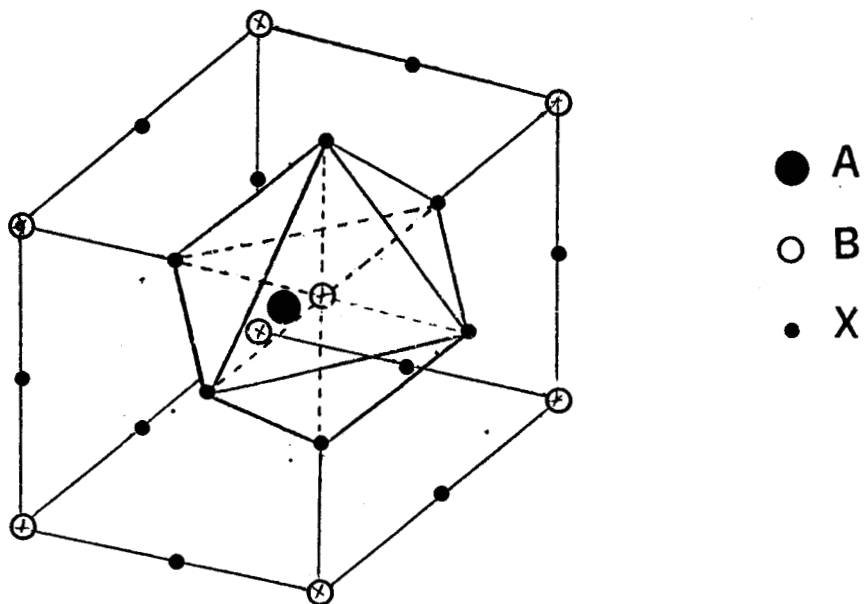


Fig. 1 Structure pérovskite

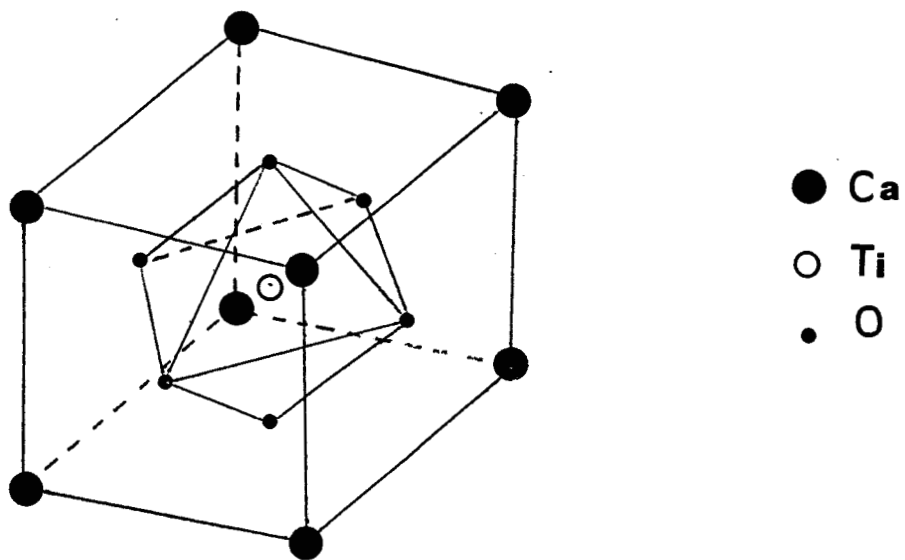


Fig. 2 Structure de CaTiO_3

sommets et centrés sur les sommets d'un cube, les cations en site A occupent l'espace libre situé entre ces octaédres, appelé cage pérovskite.

le groupe d' espace est $Pm\bar{3}m$ où

A est en position (1b) $(1/2, 1/2, 1/2)$

B est en position (1a) $(0, 0, 0)$ et

X est en position (3d) $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$

Ainsi dans le cas du titanate de calcium CaTiO_3 (fig2)

Ca est en position (1a) $(0, 0, 0)$

Ti est en position (1b) $(1/2, 1/2, 1/2)$ et

O est en position (3c) $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$

Comme nous l'avons souligné, dans le chapitre 1, les matériaux à structure pérovskite montrent une grande variété de propriétés physiques, liée en partie, à l'aptitude de la structure à subir des déformations, ou présenter un certain désordre, sans perdre son intégrité.

6.2.2 Pérovskites désordonnées

Ainsi dans le cas des composés $\text{Bi}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ et $\text{Ca}_2\text{Ca}^{2+}\text{U}^{6+}\text{O}_6$, dont nous avons exposés la situation dans le chapitre 1, la structure pérovskite est partiellement désordonnée, le désordre provient de l'occupation de certains sites par des ions de nature différente et tous les sites étaient occupés simultanément (autant d'atomes que de sites), ce qui n'est pas le cas des composés non stoechiométriques ainsi, un autre type de pérovskites désordonnées est donné par les composés non stoechiométriques .

Si on considère le composé non stoechiométrique $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ de la famille des bronzes de tungstène (Na_xWO_3) la maille correspondante représentée sur la figure 5 contient huit formules chimiques $8.(\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3) = \text{Na}_6\text{W}_8\text{O}_{24}$.

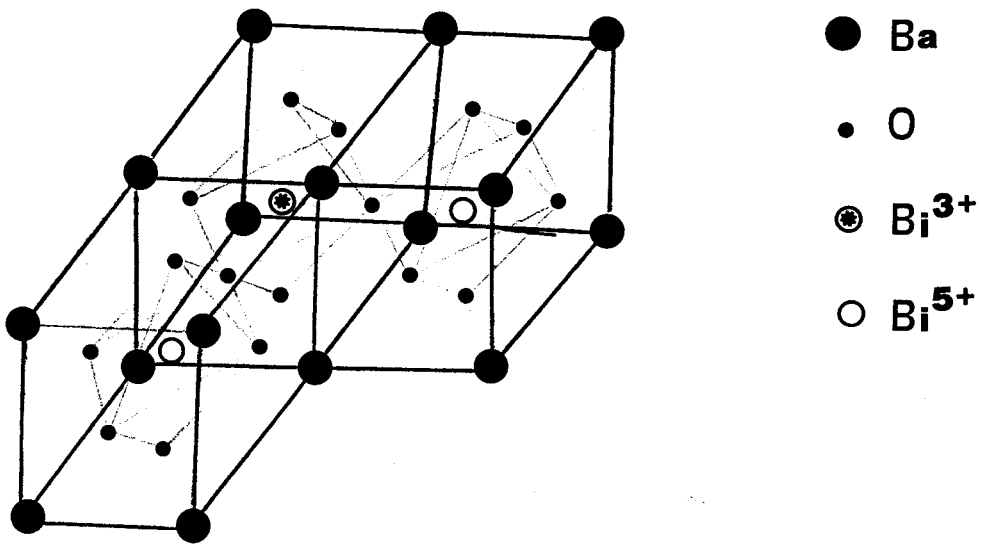


Fig. 3 Structure pérovskite $\text{Bi}_2 \text{Bi}^{3+} \text{Bi}^{5+} \text{O}_6$

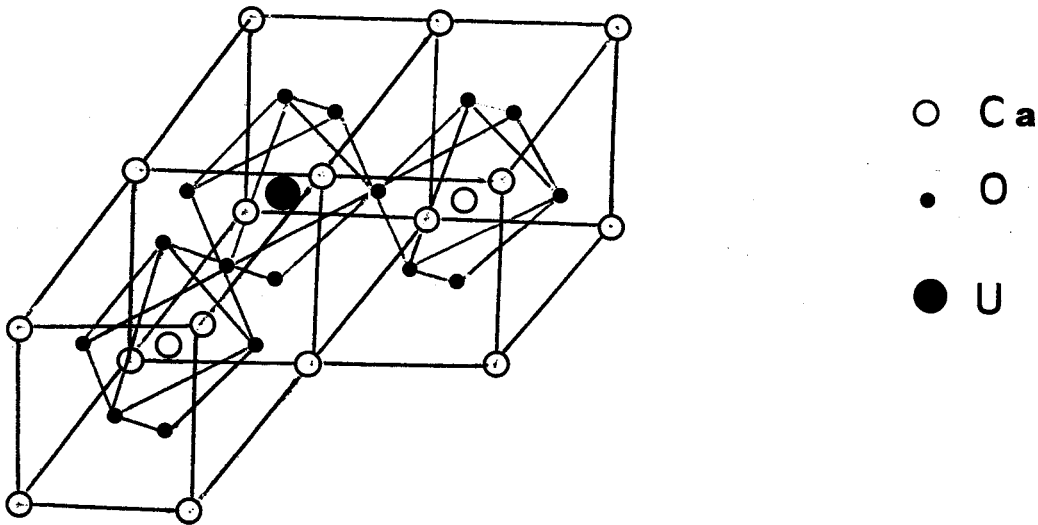


Fig. 4 Structure pérovskite $\text{Ca}_2 \text{Ca}^{2+} \text{U}^{6+} \text{O}_6$

Le groupe d'espace est $Im3m$ où Na est en position (6b)[(0,1/2,1/2),(1/2,0,1/2),(1/2,1/2,0)]. [(0,0,0),(1/2,1/2,1/2)].

W est en position (8c) [(1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4)]. [(0,0,0), (1/2,1/2,1/2)]

O (1) est en position (x x z) (12 sites occupés)

O(2) est en position (x x z) (12 sites occupés)

Cette maille peut être construite par juxtaposition de huit mailles élémentaires pérovskite désordonnée (fig. 6) de groupe d'espace $Pm3m$ dans lesquelles, les sites cristallographiques sont occupés de la manière suivante:

Na et les lacunes en position (0,0,0)

W en position (1/2,1/2,1/2)

O en position (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2)

6.2.3 Transition ordre-désordre

Pour cela considérons les translations primitives de chaque maille pour l'exemple bronze de tungstène:

maille cubique P désordonnée ($Na_{0.75}WO_3$)

$$t_1 = a \ 0 \ 0$$

$$t_2 = 0 \ a \ 0$$

$$t_3 = 0 \ 0 \ a$$

maille cubique I ordonnée (Na₆W₈O₂₄)

$$t'_1 = a \ a \ -a$$

$$t'_2 = -a \ a \ a$$

$$t'_3 = a \ -a \ a$$

la transition Pm3m----->Im3m avec quadruplement de maille et induite par le point M=($\pi/a, \pi/a, 0$) de la zone de brillouin cubique P.

Le changement de symétrie de translation s'écrit :

$$t'_1 = t_1 + t_2 - t_3$$

$$t'_2 = -t_1 + t_2 + t_3$$

$$t'_3 = t_1 - t_2 + t_3$$

Les trois branches de l'étoile du vecteur d'onde sont:

$$k_1 = (\pi/a, \pi/a, 0)$$

$$k_2 = (0, \pi/a, \pi/a)$$

$$k_3 = (\pi/a, 0, \pi/a)$$

L'énergie libre de Landau, fonction des invariants du paramètre d'ordre, est de la forme:

$$F = 1/2 \alpha \sum_{i=1}^3 \eta_i^2 + 1/4 \beta_1 \sum_i \eta_i^4 + 1/2 \beta_2 \sum_{i < j} \eta_i^2 \eta_j^2$$

La minimisation de F conduit à deux solutions stables associées à des groupes de basse symétrie, ce sont :

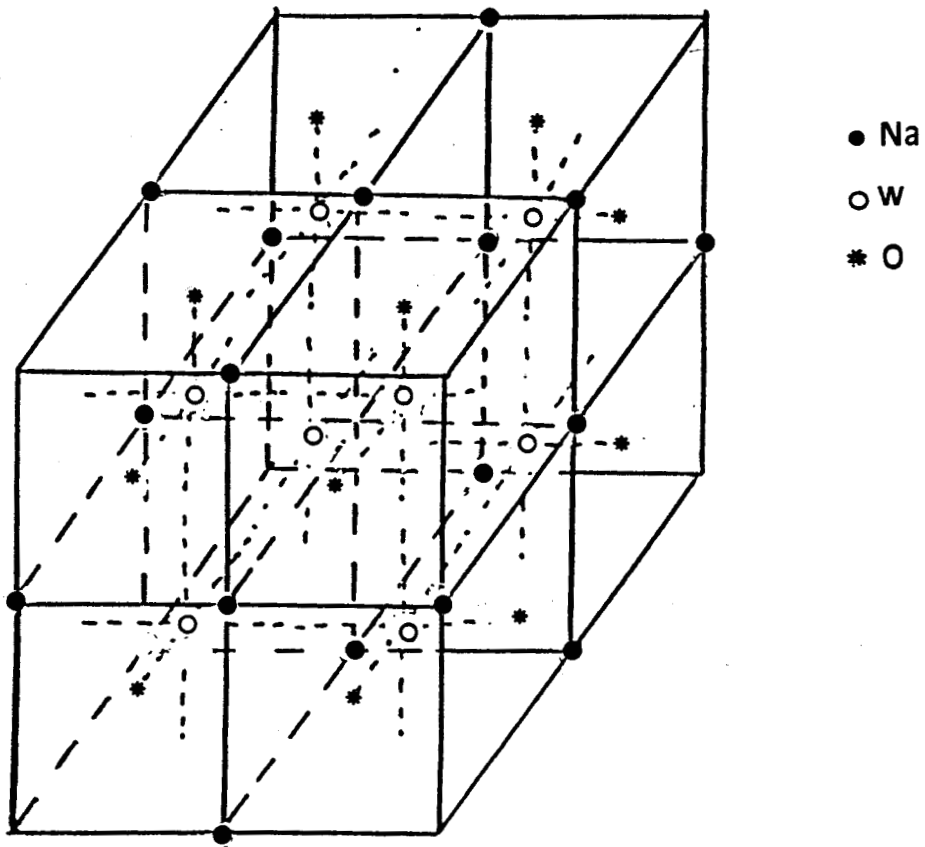


Fig. 5 Structure Na₆W₈O₂₄

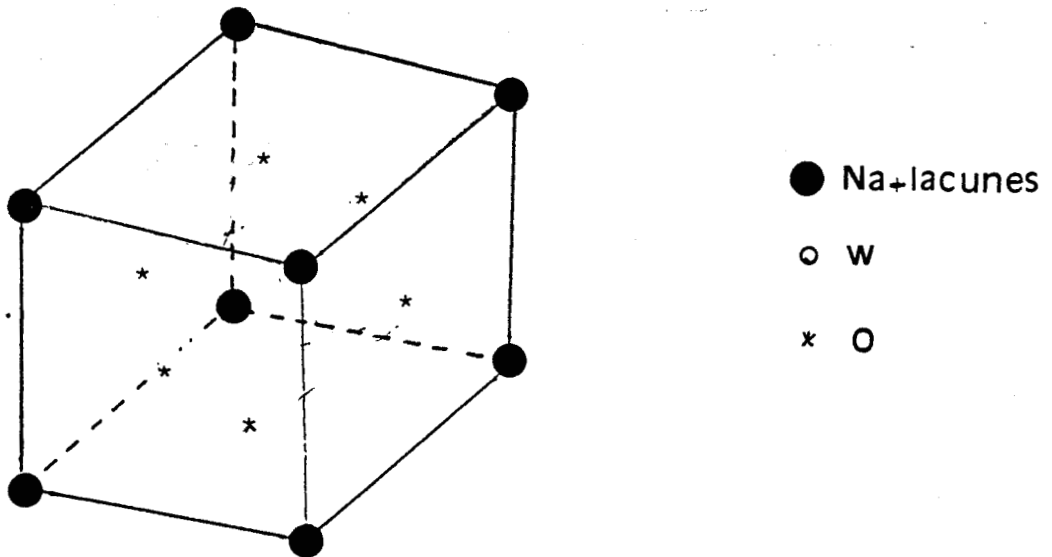


Fig. 6 Maille pérovskite désordonnée du composé Na_xWO₃

$(\eta 0 0)$	P4/mmm	(pour τ_1 et τ_4)
$(\eta \eta \eta)$	Im3m	(pour τ_1 et τ_4)

Cette transition est de type ordre désordre puisque dans la maille cubique I, les atomes et les lacunes de sodium occupent des positions équivalentes cristallographiques différentes (Na (6b) , Lacunes (2a)), mais également de type dnt une partie des sites (48k) (xxz)....

6.3 Application à la famille supraconductrice $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$

En ce qui concerne les composés supraconducteurs, nous pouvons adopter une démarche similaire à celle exposée précédemment. Examinons le composé $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$, où (M=Ba,Ca,Na,Sr).

On sait que la structure moyenne de ce composé est quadratique de groupe d'espace I4/mmm.

D'autre part, ce dernier dérive du composé La_2CuO_4 qui a aussi une symétrie quadratique (figure 7), et dont la structure peut être obtenue à partir d'une structure cubique désordonnée (fig8) sur les sites La, Cu et O de groupe d'espace Im3m. La lanthane et le cuivre occupent les positions (2a) (0,0,0) ; (1/2,1/2,1/2) et les oxygènes +lacunes les positions (6b) (1/2,0,0) ; (0,1/2,0) ; (0,0,1/2) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2).

Si l'on juxtapose le long d'une même direction trois mailles cubiques désordonnées, nous trouvons la structure représentée sur la figure 7 de groupe d'espace I4/mmm.

Les positions des atomes (La, Cu, O(1),O(2)) sont :

La (4e)	(00z) ; (00 \bar{z}) ; (1/2 1/2 1/2+z) ; (1/2,1/2,1/2-z)
Cu (2a)	(000) ; (1/2 1/2 1/2)
O (1) (4c)	(0 1/2 0) ; (1/2 0 0) ; (1/2 0 1/2) ; (0 1/2 1/2)

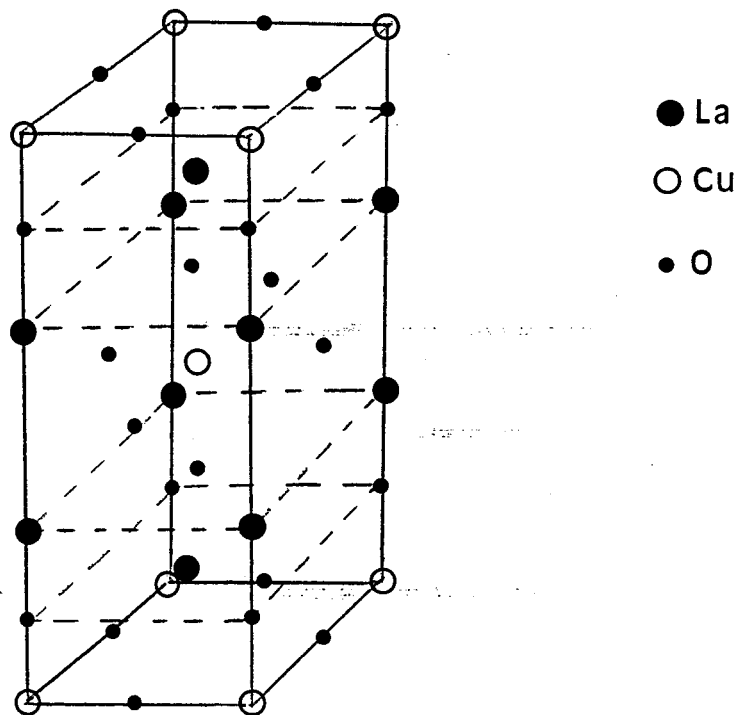


Fig.7 Structure $\text{La}_2 \text{CuO}_4$

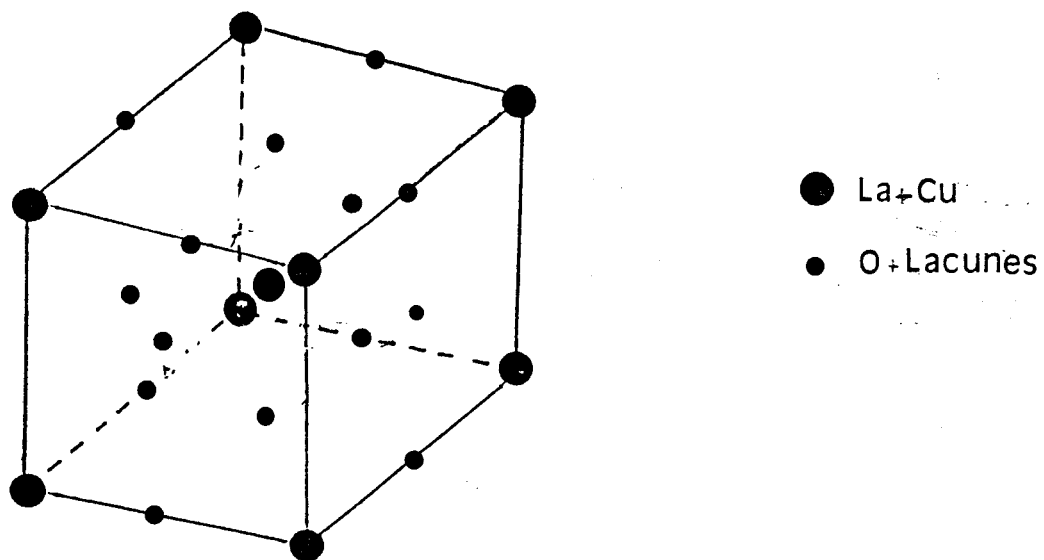


Fig. 8 Structure cubique désordonnée

$$O(2) (4e) \quad (0 \ 0 \ z) ; (0 \ 0 \ \bar{z}) ; (1/2 \ 1/2 \ 1/2+z) ; (1/2, 1/2, 1/2-z)$$

Il est possible de décrire la structure quadratique $I4/mmm$ comme le résultat d'une transition virtuelle à partir d'une structure pérovskite désordonnée $Im3m$. $Im3m \rightarrow I4/mmm$ avec une multiplication du volume de la maille par trois.

Les translations primitives de la structure cubique "I" sont:

$$t_1 = a/2, a/2, -a/2$$

$$t_2 = -a/2, a/2, a/2$$

$$t_3 = a/2, -a/2, a/2$$

Les translations primitives de la structure quadratique "I" s'écrivent:

$$t'_1 = a/2, a/2, 3a/2 = t_1 + 2t_2 + 2t_3$$

$$t'_2 = -a/2, a/2, -3a/2 = t_1 - t_2 - t_3$$

$$t'_3 = a/2, -a/2, -3a/2 = -2t_2 - t_3$$

Le point de la zone de Brillouin cubique "I" associé à cette transition est le point $\Delta = (0 \ k_y \ 0)$ dont l'étoile du vecteur d'onde possède 6 branches:

$$k = (0 \ k_y \ 0)$$

$$k = (0 \ -k_y \ 0)$$

$$k = (k_y \ 0 \ 0)$$

$$k = (-k_y \ 0 \ 0)$$

$$k = (0 \ 0 \ k_y)$$

$$k = (0 \ 0 \ -k_y)$$

avec $k_y = \mu \ 2\pi/a$

Les matrices des translations:

$$t'_1 \begin{pmatrix} e^{i\mu\pi} & & & & \\ & e^{-i\mu\pi} & & & \\ & & e^{i\mu\pi} & & \\ & & & e^{-i\mu\pi} & \\ & & & & e^{3i\mu\pi} \\ & & & & & e^{-3i\mu\pi} \end{pmatrix}$$

$$t'_2 \begin{pmatrix} e^{i\mu\pi} & & & & \\ & e^{-i\mu\pi} & & & \\ & & e^{i\mu\pi} & & \\ & & & e^{-i\mu\pi} & \\ & & & & e^{-3i\mu\pi} \\ & & & & & e^{3i\mu\pi} \end{pmatrix}$$

$$t'_3 \begin{pmatrix} e^{-i\mu\pi} & & & & \\ & e^{i\mu\pi} & & & \\ & & e^{i\mu\pi} & & \\ & & & e^{-i\mu\pi} & \\ & & & & e^{-3i\mu\pi} \\ & & & & & e^{3i\mu\pi} \end{pmatrix}$$

$\mu=2/3$ donc $k=(0 \ 4\pi/3a \ 0)$

Les solutions stables qui donnent I4/mmm sont:

$(0 \ 0 \ 0 \ 0 \ \eta \ \eta)$ et $(\eta \ \eta \ \eta \ \eta \ \eta \ \eta)$.

On peut obtenir une maille 27 fois plus grande:

Les nouvelles translations sont dans ce cas:

$$t'_1=3a/2 \ 3a/2 \ 3a/2$$

$$t'_2=3a/2 \ 3a/2 \ -3a/2$$

$$t'_3=3a/2 \ -3a/2 \ -3a/2$$

Les positions des atomes de (La, Cu, O, Sr) dans la grande maille sont:

La(16n) (0xz)...

(16m) (xxz)...

Cu(2a) (000);(1/2 1/2 1/2)

(8i) (x00)...

(8h) (xx0)...

O(4c) (01/20)...

(8g) (0 1/2 z)...

(8i) (x00)...

(16n) (0xz)...

(16l) (xy0)...

(16m) (xxz)...

Sr(4e) (00z)...

La formule chimique sera donc $9 \times 2(\text{La}_2\text{CuO}_4) = \text{La}_{36}\text{Cu}_{18}\text{O}_{72}$. En prenant en compte une substitution par des atomes de Sr, on aura: $\text{La}_{32}\text{Sr}_4\text{Cu}_{18}\text{O}_{68} = 2 \cdot (\text{La}_{16}\text{Sr}_2\text{Cu}_9\text{O}_{34})$ qui est une formule

stoechiométrique. Après division par 9, on obtient la formule $(La_{1.777}Sr_{0.222}CuO_{3.777})$ qui est la formule chimique qui correspond à la phase supraconductrice dont la température critique est la plus élevée ($T_c=40K$).

6.4 Les oxydes de bismuth supraconducteurs $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$

De la même façon, nous montrons que nous pouvons partir d'une structure cubique désordonnée de groupe d'espace $Im3m$ (figure 9), pour décrire les différentes phases (2201), (2212) et (2223).

6.4.1 Phase (2201)

En ce qui concerne la phase (2201) (figure 10), la structure quadratique s'obtient en multipliant la structure cubique désordonnée par 5.

Les atomes de la brique élémentaire cubique désordonnée (figure 9) sont en position:

Bi, Cu, Sr en position $(0\ 0\ 0);(1/2\ 1/2\ 1/2)$

O, lacunes en position $(1/2\ 0\ 0);(0\ 1/2\ 0);(0\ 0\ 1/2)$

$(0\ 1/2\ 1/2);(1/2\ 0\ 1/2);(1/2\ 1/2\ 0)$

En multipliant par cinq fois la brique élémentaire, les atomes dans la maille quadratique ordonnée viennent en position:

Cu(2a) $(0\ 0\ 0);(1/2\ 1/2\ 1/2)$

Bi(4e) $(0\ 0\ z);(0\ 0\ z);(1/2\ 1/2\ 1/2+z);(1/2\ 1/2\ 1/2-z)$

Sr(4e) $(0\ 0\ z);(0\ 0\ z);(1/2\ 1/2\ 1/2+z);(1/2\ 1/2\ 1/2-z)$

O(1) (4c) $(1/2\ 0\ 0);(0\ 1/2\ 0);(0\ 1/2\ 1/2);(1/2\ 0\ 1/2)$

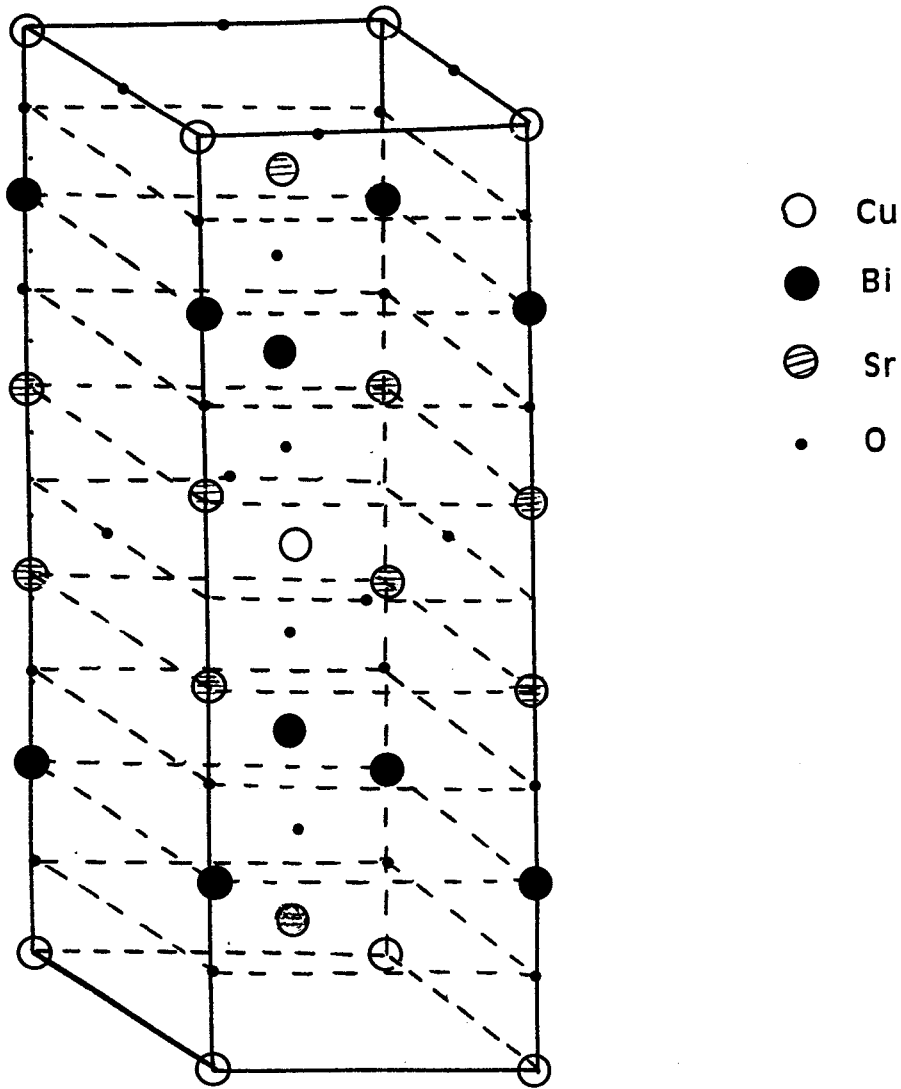


Fig. 10 Structure de la phase (2201)

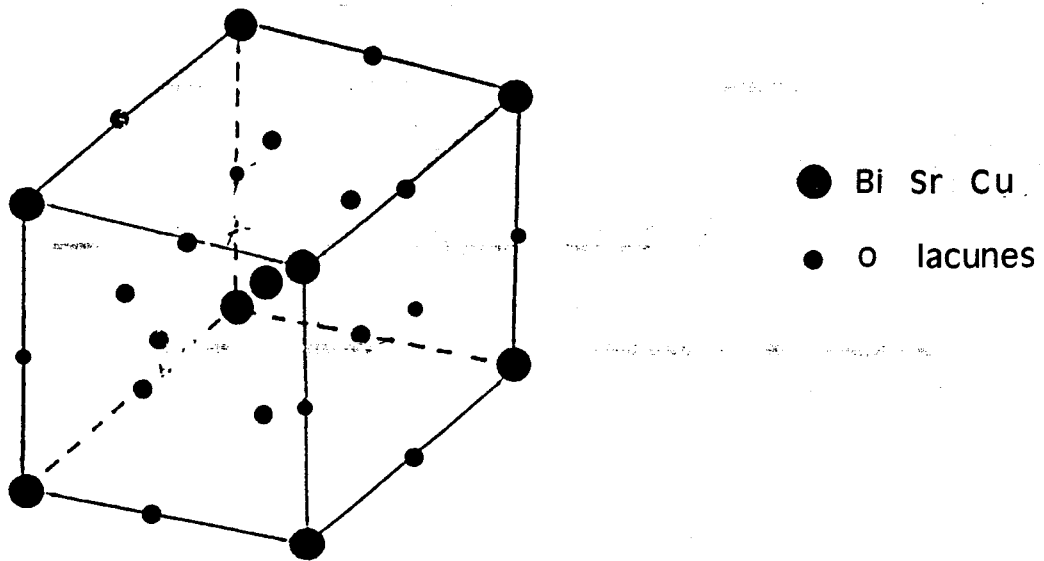
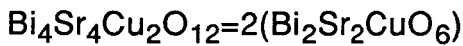


FIG. 9 Structure cubique désordonnée de symétrie $Im\bar{3}m$

O(2) (4e) (0 0 z)...

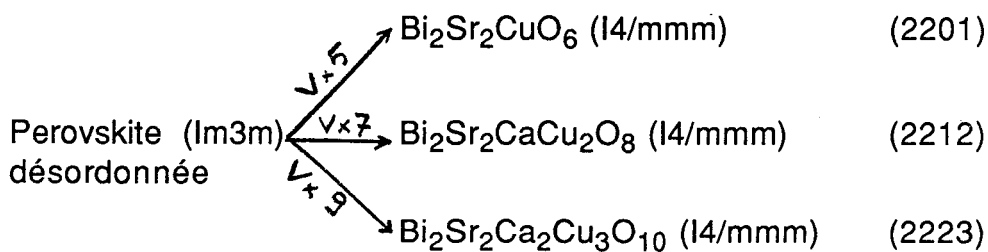
O(3) (4e) (0 0 z')...

Ce qui nous ramène à la formule chimique suivante:



6.4.1 Phases (2212), (2223) et généralisation

De la même façon, les structures quadratiques des phases (2212) (figure10) et (2223) (figure11) peuvent s'obtenir en multipliant la brique élémentaire cubique désordonnée respectivement par sept et par neuf.



Considérons pour cela la transition Im3m vers I4/mmm pour les trois phases.

Les translations primitives du groupe d'espace Im3m étant :

$$t_1 = a/2, a/2, -a/2$$

$$t_2 = -a/2, a/2, a/2$$

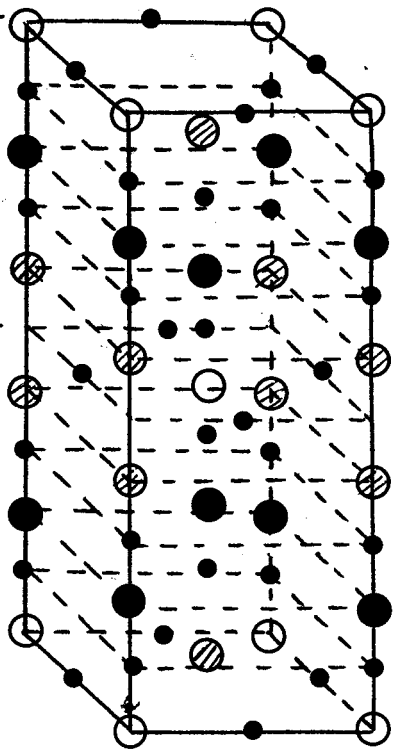
$$t_3 = a/2, -a/2, a/2$$

Pour la phase (2201) (I4/mmm), les translations primitives ainsi que les nouvelles translations sont représentées ci dessous :

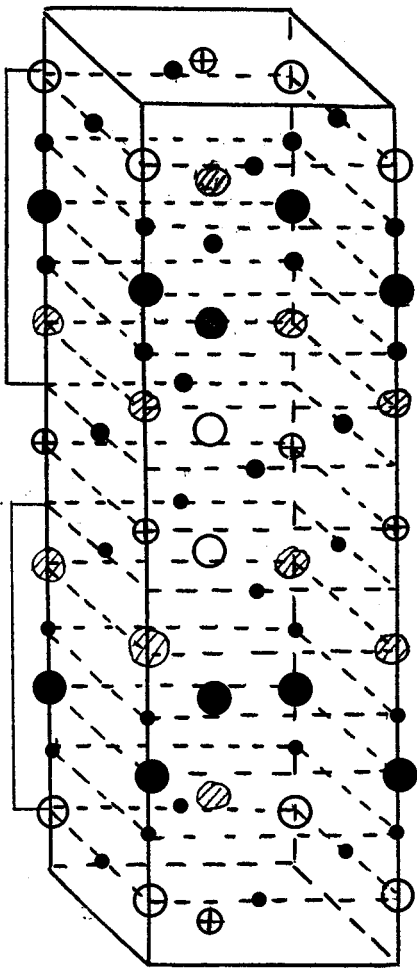
$$t'_1 = a/2, a/2, 5a/2 = t_1 + 3t_2 + 3t_3$$

$$t'_2 = a/2, a/2, -5a/2 = t_1 - 2t_2 - 3t_3 \quad (\text{volume} \times 5)$$

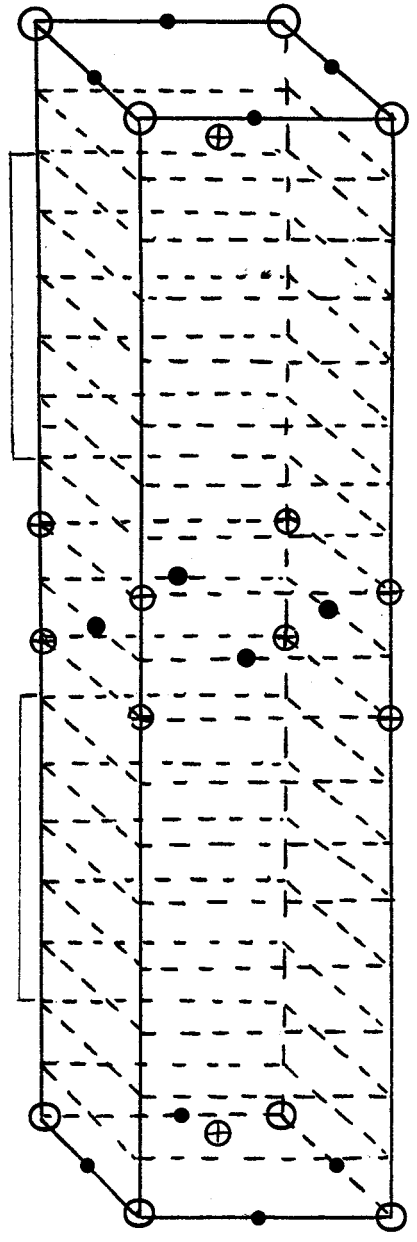
$$t'_3 = a/2, -a/2, -5a/2 = -3t_2 - 2t_3$$



(2201)



(2212)



(2223)

- Cu
- Bi
- ◐ Sr
- ⊕ Ca
- O

Fig. 11 Structures des phases (2201), (2212); (2223)

Pour la phase **(2212)** (I4/mmm)

$$t'_1 = a/2, a/2, 7a/2 = t_1 + 4t_2 + 4t_3$$

$$t'_2 = a/2, a/2, -7a/2 = t_1 - 3t_2 - 3t_3 \quad (\text{volume} \times 7)$$

$$t'_3 = a/2, -a/2, -7a/2 = -4t_2 - 3t_3$$

Pour la phase **(2223)** (I4/mmm)

$$t'_1 = a/2, a/2, 9a/2 = t_1 + 5t_2 + 5t_3$$

$$t'_2 = a/2, a/2, -9a/2 = t_1 - 4t_2 - 4t_3 \quad (\text{volume} \times 9)$$

$$t'_3 = a/2, -a/2, -9a/2 = -5t_2 - 4t_3$$

Le point de la zone de Brillouin associé à la transition est le point Δ .

- Pour la phase **(2201)**

$$\Delta = 1/5 (b_1+b_2-b_3) = (0 \ 4\pi/5a \ 0)$$

- Pour la phase **(2212)**

$$\Delta = 1/7 (b_1+b_2-b_3) = (0 \ 4\pi/7a \ 0)$$

- Pour la phase **(2223)**

$$\Delta = 1/9 (b_1+b_2-b_3) = (0 \ 4\pi/9a \ 0)$$

Nous pouvons généraliser à la famille des cuprates de bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ où le volume serait multiplié par $(2n+3)$ et donc le point de la zone de Brillouin serait $\Delta = \{1/(2n+3)\} (b_1+b_2-b_3) = (0 \ 4\pi/(2n+3)a \ 0)$ dont l'étoile a 6 branches :

$$(0 \ 4\pi/(2n+3)a \ 0)$$

$$(0 \ -4\pi/(2n+3)a \ 0)$$

$$(4\pi/(2n+3)a \ 0 \ 0)$$

$$(-4\pi/(2n+3)a \ 0 \ 0)$$

$$(0 \ 0 \ 4\pi/(2n+3)a)$$

$$(0 \ 0 \ -4\pi/(2n+3)a)$$

Les matrices des translations sont

t'_1

$$\begin{bmatrix} e^{i2\pi/(2n+3)} & & & & & \\ & e^{-i2\pi/(2n+3)} & & & & \\ & & e^{i2\pi/(2n+3)} & & & \\ & & & e^{-i2\pi/(2n+3)} & & \\ & & & & e^{2i\pi} & \\ & & & & & e^{-2i\pi} \end{bmatrix}$$

t'_2

$$\begin{bmatrix} e^{i2\pi/(2n+3)} & & & & & \\ & e^{-i2\pi/(2n+3)} & & & & \\ & & e^{i2\pi/(2n+3)} & & & \\ & & & e^{-i2\pi/(2n+3)} & & \\ & & & & e^{-2i\pi} & \\ & & & & & e^{2i\pi} \end{bmatrix}$$

t'_3

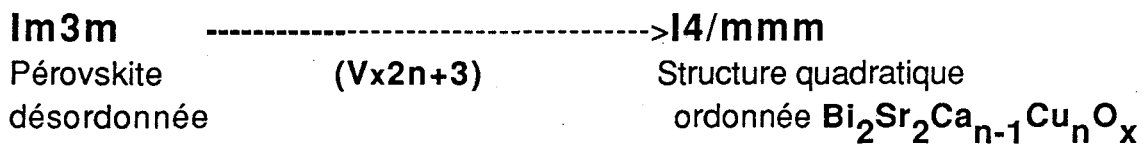
$$\begin{bmatrix} e^{-i2\pi/(2n+3)} & & & & & \\ & e^{i2\pi/(2n+3)} & & & & \\ & & e^{i2\pi/(2n+3)} & & & \\ & & & e^{-i2\pi/(2n+3)} & & \\ & & & & e^{-2i\pi} & \\ & & & & & e^{2i\pi} \end{bmatrix}$$

La solution stable qui donne I4/mmm étant pour les trois phases (0000ηη)
Tout ceci montre bien que nous pouvons partir d'une structure perovskite cubique désordonnée (Im3m) vers une structure quadratique ordonnée avec une multiplication de la maille par (2n+3).

Les positions des atomes dans la structure désordonnée (Im3m) :

(Bi + Cu + Sr + Ca) (2a) (0 0 0) (1/2 1/2 1/2)
O + lacunes (6b) (0 1/2 1/2) (1/2 0 1/2) (1/2 1/2 0)
(1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

Le point important à retenir est que nous avons établi une façon générale d'obtenir les structures des différentes phases des composés au bismuth à partir d'une structure pérovskite cubique désordonnée selon la translati



Les positions des atomes dans les structures quadratiques ordonnées
(I4/mmm)

(2201)	(2212)	(2223)
Cu (2a) (000)...	Cu (4e) (00z)...	Cu(1) (2a) (000)...
Bi (4e) (00z)...	Bi (4e) (00z)...	Cu(2) (4a) (00z)...
		Bi (4e) (00z)...
Sr (4e) (00z)...	Sr (4e) (00z)...	Sr (4e) (00z)...
	Ca (2b) (001/2)...	Ca (4e) (00z)...
O(1) (4c) (1/200)...	O(1) (8g) (01/2z)...	O(1) (4c) (1/200)...
O(2) (4e) (00z)...	O(2) (4e) (00z)...	O(2) (8g) (01/2z)...
O(3) (4e) (00z)...	O(3) (4e) (00z)...	O(3) (4e) (00z)...
		O(4) (4e) (00z)...

Cependant la structure réelle est orthorhombique et la diffraction électronique montre la présence de réflexions principales et satellites. Nous développerons ci-dessous un modèle qui expliquera effectivement ces caractéristiques.

6.5 Approche phénoménologique pour la description de la structure Bi-Sr-Ca-Cu-O

Les phases supraconductrices (2212) et (2223) des oxydes de bismuth de la famille Bi-Sr-Ca-Cu-O possèdent une structure moyenne orthorombique ($a \approx b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 30.8 \text{ \AA}$ et 37 \AA respectivement) de groupe d'espace Bbmb. Leur structure réelle est incommensurable avec une modulation de vecteur d'onde $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$ avec $\delta_1 \approx 0.21$. D'autre part, dans le cas de la substitution par le plomb une nouvelle modulation est induite avec un vecteur d'onde $q_2 = \delta_2 b^*$ qui coexiste avec la modulation du composé au bismuth pur.

Nous avons précisé plus haut que la structure moyenne du composé au bismuth est orthorombique. En effet, les paramètres a et b de la maille sont pratiquement égaux, la structure est alors pseudo-quadratique et les premières études qui ont été faites se basaient sur le groupe d'espace $I4/mmm$ (figure 12) avec $a = b = 3.8 \text{ \AA}$ et $c = 30.7 \text{ \AA}$ pour la phase (2212).

Pour cela nous avons développé un modèle qui consiste à prendre comme phase mère, la phase quadratique de groupe d'espace $I4/mmm$ vers une phase orthorhombique de groupe d'espace $Amaa$.

L'idée de départ consiste donc à partir d'une maille quadratique $I4/mmm$, et de déterminer les sous-groupes de basse symétrie associés aux différents points de haute symétrie de la zone de Brillouin quadratique I .

Nous présentons ci-dessous les sous-groupes de basse symétrie induits par les diverses représentations irréductibles de $I4/mmm$:

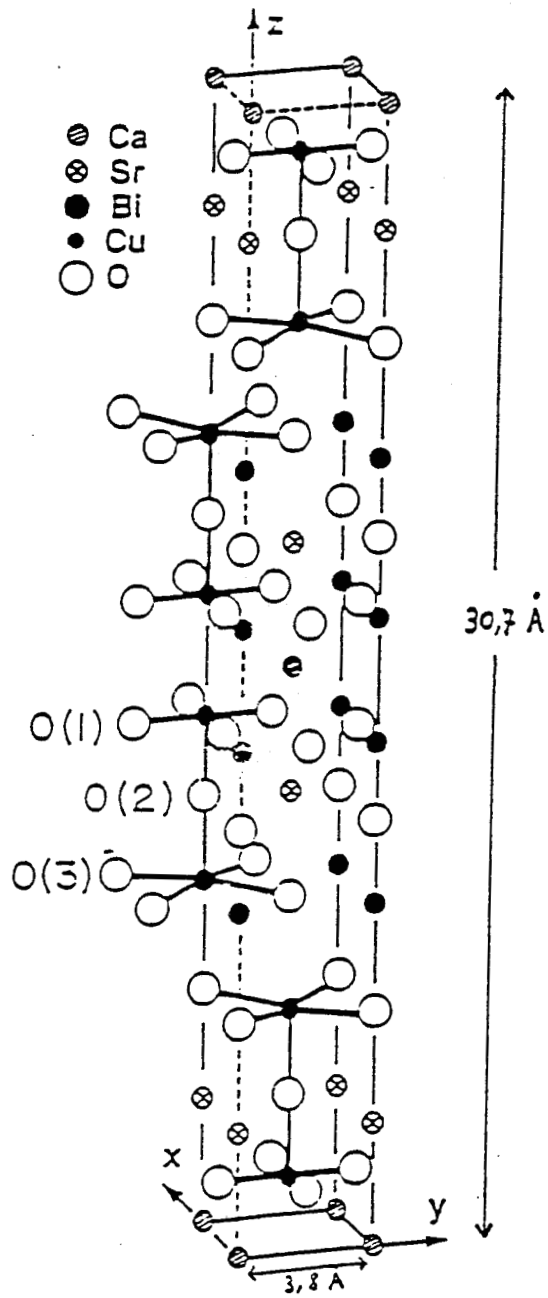
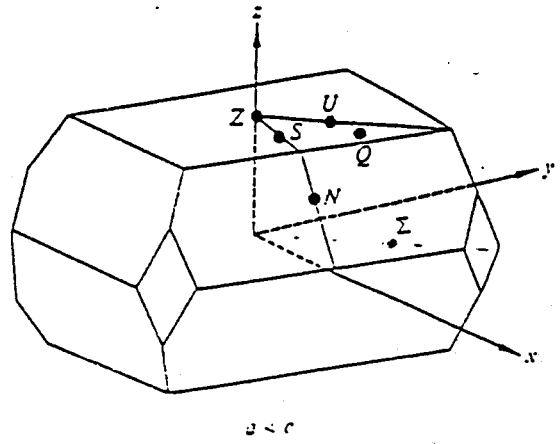
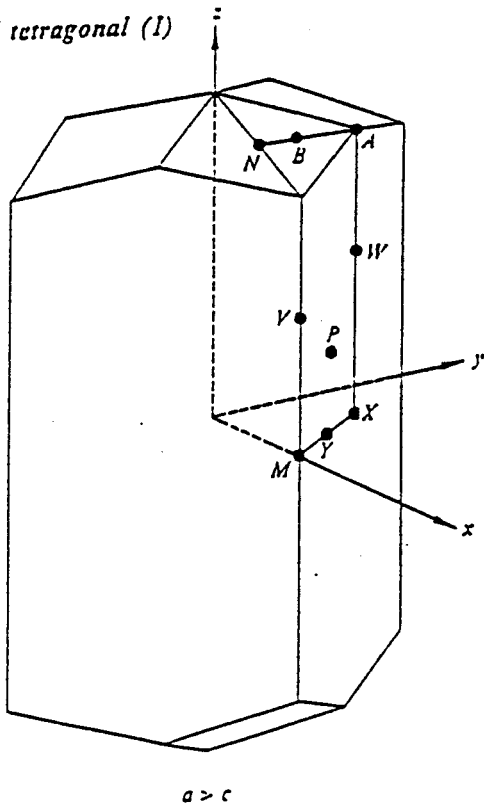


Fig. 12 Maille pseudoquadratique $4/m\bar{3}m$ de la phase (2212)

Body centered tetragonal (I)



Points of high symmetry on the surface of the Brillouin zone.

Fig. 13 Zone de Brillouin quadratique I

Points de la zone de Brillouin

Groupes de basse symétrie

	I4/mmm(τ_1), I4/m(τ_2), Immm(τ_3), Fmmm(τ_4)
$\Gamma=(000)$	(B2/m, B 2/m)(τ_5), I422(τ_6), I4mm(τ_7)
	I42m(τ_8), I4m2(τ_9), (Imm2; Fmm2) (τ_{10})
$M=(2/a\ 00)$	P4/mmm (τ_1), P4/mnc (τ_2), P4/mmc(τ_3), P4 /mnm(τ_4) P4/nnc(τ_6), P4/nnm(τ_7), P4 /nmm(τ_8), P4/nmc(τ_9)
$Z=(00\ 2/c)$	(Pnnm; Cmca)(τ_5) (Pmnm; Cmcm)(τ_{10})
$X=(\pi/a\ \pi/a\ 0)$	(Cmmm; P4/mmm) (τ_1), (Cccm; P4/nnm)(τ_2) (Cmca; P4 /ncm)(τ_3); (Cmca; P4/mbm)(τ_4) (Ccca; P4/nbm)(τ_5); (Cmma; P4 /mcm)(τ_6) (Cmcm; P4 /mnm)(τ_7), (Cmcm; P4 /nmm)(τ_8)

les différents τ_i désignent les représentations irréductibles; lorsqu'il y a plusieurs groupes associés à une τ_i , cela signifie qu'il y a plusieurs solutions stables pour les groupes de basse symétrie. Par exemple au point Z de la zone de Brillouin, pour la représentation τ_5 , nous avons deux sous-groupes Pnnm et CmCa qui correspondent respectivement aux solutions $[\eta, 0]$ et $[\eta, \eta]$ de la minimisation du potentiel thermodynamique développé en puissances des fonctions de base pouvant représenter des déplacements atomiques:

$$F(\eta_1, \eta_2) = 1/2 \alpha(\eta_1^2 + \eta_2^2) + 1/4 \beta_1(\eta_1^4 + \eta_2^4) + 1/2 \beta_2(\eta_1^2 \eta_2^2)$$

Comme on peut le constater dans le tableau ci-dessus, il est possible d'obtenir le groupe Cccm à partir de I4/mmm; ce groupe est équivalent à Amaa en tenant compte des permutations:

Cccm ----> Amaa

c ----> a

b ----> c

a ----> b

La maille orthorhombique est tournée de 45° par rapport à la maille quadratique (fig 14).

La représentation (τ_2) du point X qui induit Amaa est de la forme:

$$\left\{ \begin{array}{cccccccc} E & C_{2x} & C_{2y} & C_{2z} & C_{2xy} & C_{2\bar{xy}} & C_{4^2} & C_{4^3} \end{array} \right\} I$$

$$\left\{ \begin{array}{cccccccc} \begin{bmatrix} 1 & \\ & -1 \\ & & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & -1 \\ & & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & & 1 \\ & & & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & \\ & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & \\ & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & \\ & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & & 1 \\ & & & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & & & -1 \\ & & & & 1 \\ & & & & & 1 \end{bmatrix} \end{array} \right\}$$

$$t_1 = (a/2 \ a/2 \ c/2) \quad t_2 = (a/2 \ a/2 \ -c/2) \quad t_3 = (a/2 \ -a/2 \ -c/2)$$

$$\begin{bmatrix} -1 & \\ & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -1 & \\ & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & \\ & -1 \end{bmatrix}$$

Ce groupe est obtenu pour la solution ($\eta, 0$). Nous présentons ci-dessous le changement de symétrie associé.

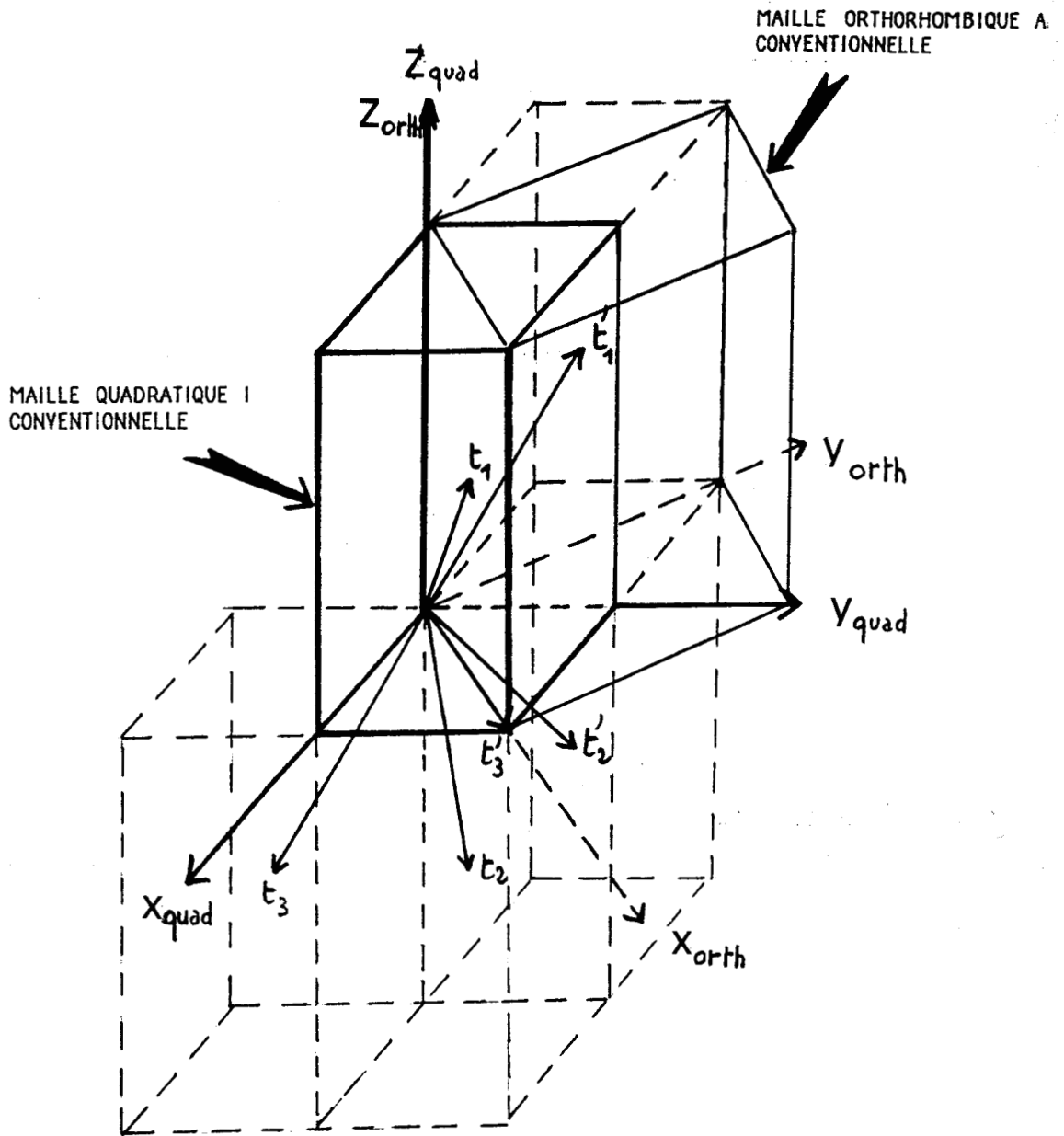


Fig. 14 Relation entre les mailles quadratique I et orthorhombique A

Changement de symétrie de translation I4/mmm -----> Amaa
quadr. (Vx2) orth.

Translations primitives quadratique I

$$t_1 = (a/2, a/2, c/2)$$

$$t_2 = (a/2, a/2, -c/2)$$

$$t_3 = (a/2, -a/2, -c/2)$$

Translations primitives orthorhombique A

$$t'_1 = -t_3 = (-a/2, a/2, c/2) = (0, b'/2, c'/2)$$

$$t'_2 = -t_1 + t_2 - t_3 = (-a/2, a/2, -c/2) = (0, b'/2, -c'/2)$$

$$t'_3 = t_1 + t_2 = (a, a, 0) = (a', 0, 0)$$

Nous avons effectué une rotation de 45° des axes X et Y. La relation d'orientation des mailles quadratique I et orthorhombiques A est illustrée sur la figure 14.

En ce qui concerne la modulation de type bismuth, $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$, si on se réfère à la maille quadratique, l'extrémité de q_1 est situé sur la surface de la Z. B près de Z. En ce point, les matrices de translations primitives quadratiques I sont :

$$t_1 = \begin{bmatrix} -1 & \\ & -1 \end{bmatrix} \quad t_2 = \begin{bmatrix} -1 & \\ & -1 \end{bmatrix} \quad t_3 = \begin{bmatrix} -1 & \\ & -1 \end{bmatrix}$$

Les échanges de symétrie de translations sont:

$$t'_1 = t_1 + t_3 = (a \ 0 \ 0) = (a' \ 0 \ 0)$$

$$t'_2 = t_2 - t_3 = (0 \ a \ 0) = (0 \ b' \ 0) \quad \text{quadratique } P(X) \text{ ou orthorhombique } P(X)$$

$$t'_3 = t_1 - t_2 = (0 \ 0 \ c) = (0 \ 0 \ c')$$

ou

$$t'_1 = t_2 - t_3 = (0 \ a \ 0) = (a'/2 \ b'/2 \ 0)$$

$$t'_2 = t_1 + t_3 = (a \ 0 \ 0) = (a'/2 \ -b'/2 \ 0) \quad \text{orthorhombique } C(XY)$$

$$t'_3 = t_1 - t_2 = (0 \ 0 \ c) = (0 \ 0 \ c')$$

La maille primitive de basse symétrie est donc confondue avec la maille quadratique conventionnelle . On peut déterminer la symétrie des déplacements des atomes de bismuth dans cette maille, qui induisent le groupe de basse symétrie. On détermine les déplacements qui se transforment par les opérations de symétrie de I4/mmm comme une représentation irréductible du point Z.

On trouve comme type de déplacement (type Bi):

$$(X_1 + X_2 - X_3 - X_4) + (Y_1 + Y_2 - Y_3 - Y_4)$$

se transforme comme $(\tau_5)(Z)$

$$(X_1 + X_2 - X_3 - X_4) - (Y_1 + Y_2 - Y_3 - Y_4)$$

$$(X_1 - X_2 + X_3 - X_4) + (Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4)$$

se transforme comme $(\tau_{10})(Z)$

$$(X_1 - X_2 + X_3 - X_4) - (Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4)$$

(voir figure 15)

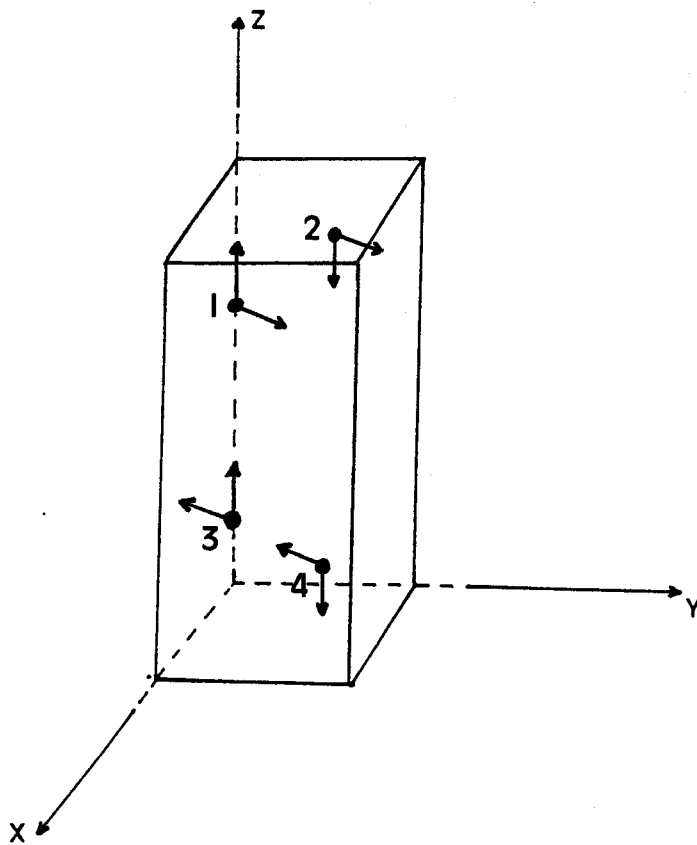


Figure 15. Déplacements d'atomes de bismuth selon la modulation (type Bi)

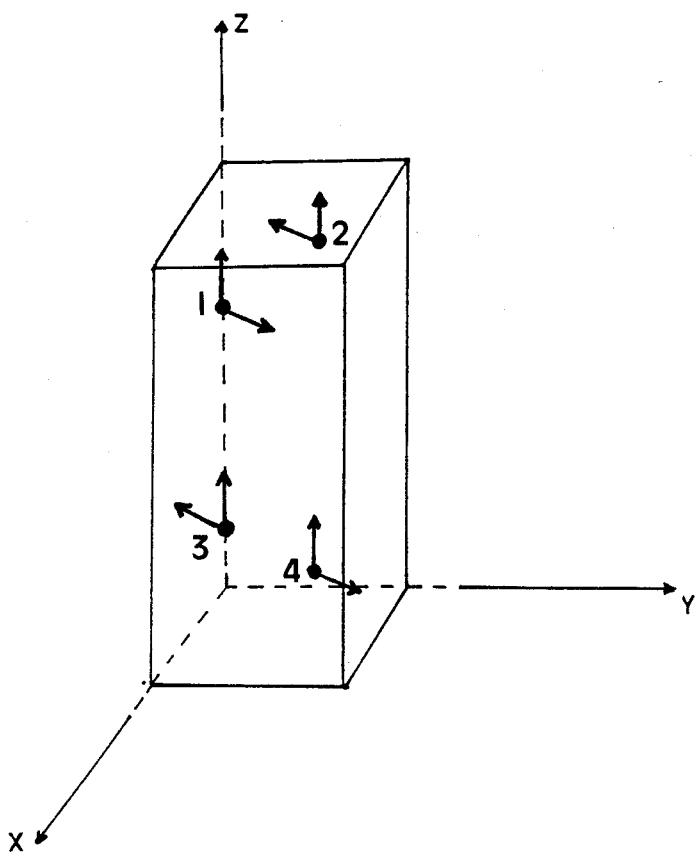


Figure 16. Déplacements d'atomes de bismuth selon la modulation (type Pb)

Pour la deuxième modulation $q_2 = \delta_2 b^*$ (type Pb) proche de Γ , les déplacements sont :

$$(X_1 - X_2 - X_3 + X_4) + (Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4)$$

se transforme comme $(\tau_5) (\Gamma)$

$$(X_1 - X_2 - X_3 + X_4) - (Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4)$$

(voir figure 16)

Les déplacements induisent le changement de symétrie $I4/mmm \xrightarrow{Vx2} Amaa$
quad. orth.

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi pour la première fois une relation entre les structures des composés supraconducteurs à haute T_c et une structure de symétrie de type pérovskite désordonnée.

Le passage d'une structure à l'autre est réalisé par l'intermédiaire d'un mécanisme ordre-désordre, qui s'accompagne dans le cas des composés au bismuth d'un mécanisme de déplacement des atomes. Cette description que nous proposons conduit à considérer les structures de ces matériaux en terme de surstructure commensurables d'une structure latente cubique de type pérovskite et de groupe d'espace $Im3m$. Bien que les preuves expérimentales montrant le lien fondé de ce modèle restent à obtenir, nous pouvons remarquer qu'une conséquence directe de ce mécanisme, serait l'absence de variation en fonction de la température du paramètre de surstructure, cette conséquence du modèle est effectivement réalisée, puisque les mesures par diffraction électronique et de rayon X des paramètres de modulations

incommensurables montrent que ces derniers sont indépendants de la température contrairement à toute attente.

Les modes de déplacement des atomes, dans le cas des composés purs et substitués au plomb, que nous avons déterminés dans ce chapitre sont à la base du modèle que nous avons utilisé lors de la simulation des images de microscopie électronique à haute résolution, et dont les résultats sont présentés dans le chapitre précédent.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, nous avons rapporté les résultats expérimentaux que nous avons obtenus lors de l'étude par microscopie électronique en transmission des composés supraconducteurs à base de bismuth, et dont l'objectif était la caractérisation de leurs microstructures.

D'autre part, nous avons proposé un modèle théorique original de la formation des structures des différentes phases supraconductrices des composés au bismuth à partir d'une maille cubique du type pérovskite désordonnée. Parmi les résultats originaux obtenus, nous pouvons citer:

a) La mise en évidence dans les phases (2212) et (2223) de la dépendance en fonction de la concentration en plomb du paramètre δ_2 de la modulation de vecteur d'onde $q_2 = \delta_2 b^*$,

b) L'existence de différentes valeurs, comprises entre 0.17 et 0.26, associées au paramètre δ_1 de la modulation $q_1 = \delta_1 b^* + c^*$ dans la phase (2201) du composé pur.

c) L'observation en moyenne résolution sur les phases (2201), (2212) et (2223) de différent type de parois de défaut qui complète des résultats obtenus par Lee et al, et dont nous montrons par une observation en haute résolution qu'ils correspondent à des discommensurations.

Une étude détaillée des relations entre les distances moyenne séparant les discommensurations et les valeurs des paramètres de modulation dans l'espace réciproque est exposée pour la première fois.

d) Nous avons obtenu au Laboratoire du C.N.R.S à Toulouse des images en haute résolution sur des couches minces des phases (2212) et (2223) des deux types de modulations existant dans ces composés. Ces images ont été comparées avec des images simulées à partir du modèle de déplacement des atomes que nous avons déduit d'un travail théorique que nous avons élaboré (chap.6), et dont le principal résultat est la description des structures des différentes phases de ces composés en terme de surstructure d'une maille cubique du type pérovskite désordonnée.

LISTE DES PUBLICATIONS

1-Electron diffraction studies of the incommensurate modulations in (Bi-Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors.

M. Clin, K. El boussiri, J. Rezpiski, D. Morin and J. Schneck
Revue Phys. Appl. 25 (1990)

2-DISCOMMENSURATIONS PATTERNS IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O HIGH TC SUPERCONDUCTORS.

M. Clin, K. EL Boussiri, J. Schneck, J.C. Tolédano, D. Morin, J. Repzski and J. Thibault. Soumis à Phys. Rev.B

3-INCOMMENSURATE MULTISOLITON REGIMES IN THE BISMUTH-TYPE HIGH TC SUPERCONDUCTORS.

M. Clin, K. EL Boussiri, J. Schneck, J.C. Tolédano, D. Morin, J. Repzski and J. Thibault. Accepté à Ferroelectrics

4-HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF THE MODULATED PHASES IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM.

E. Snoeck, K. EL Boussiri, M. Clin, C. Roucau, A. Litzler and J.C. Tolédano.
à paraître dans Physica C

5-TEM INVESTIGATION OF DISCOMMENSURATIONS IN THE BISMUTH-TYPE HIGH TC SUPERCONDUCTORS.

M. Clin, K. EL Boussiri, J. Schneck, J.C. Tolédano, D. Morin, J. Repzski and J. Thibault. Accepté à Jpn. J. Appl. Phys.



RESUME

Le travail présenté dans cette thèse consiste en une étude expérimentale essentiellement par microscopie électronique en transmission des différentes phases supraconductrices présentes dans les composés appartenant à la famille des cuprates de bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.

Les observations de microscopie électronique à haute résolution ont permis de mettre en évidence les différentes modulations incommensurables réalisées dans ces composés. Un modèle de structure est proposé et a permis d'obtenir des images simulées compatibles avec les observations. D'autre part, les observations de microscopie électronique en moyenne résolution sur ces composés, combinées avec les résultats de diffraction électronique, ont montré l'existence d'un régime multisoliton associé à des phases de Lock-in latentes de paramètres compris entre $4b$ et $10b$. Enfin, une description des différentes phases de ces composés en terme de surstructures dérivées de structure pérovskite désordonnée est exposée.

MOTS CLES

Supraconductivité à haute T_c

Microscopie électronique

Composés au bismuth

Discommensuration

Modèle de structure

