



HAL
open science

Cristallogénèse et caractérisations d'oxydes supraconducteurs du système Tl-Ba-Ca-Cu-O

Jean-Claude Frison

► **To cite this version:**

Jean-Claude Frison. Cristallogénèse et caractérisations d'oxydes supraconducteurs du système Tl-Ba-Ca-Cu-O. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10584 . tel-00170306

HAL Id: tel-00170306

<https://theses.hal.science/tel-00170306>

Submitted on 7 Sep 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Jean-Claude FRISON

**CRISTALLOGÉNÈSE ET CARACTÉRISATION D'OXYDES
SUPRACONDUCTEURS DU SYSTÈME TI-Ba-Ca-Cu-O**

Soutenue le 7 décembre 1990, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
J.P. CHAMINADE	} <i>Examineurs.</i>
P. DORDOR.....	
J. ETOURNEAU	
M. Y.M. LI.....	
M. POUCHARD.....	
R. TOURNIER.....	

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux I.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur HAGENMULLER pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

J'adresse ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le professeur ETOURNEAU, directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour son accueil au sein du groupe "supraconducteur" qu'il anime. Il a toujours suivi ce travail avec attention.

J'adresse ma sincère reconnaissance à Monsieur le professeur TOURNIER de l'université de Grenoble pour son importante collaboration à ce travail et pour sa participation à mon jury de thèse.

Monsieur le professeur LI YOU MO de l'université de Chanchung m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je le prie d'accepter toute ma reconnaissance.

Monsieur le professeur POUCHARD a suivi mon travail avec toute sa compétence et sa gentillesse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur CHAMINADE, a été un directeur de thèse des plus indulgents. Sa compétence m'a été bénéfique dans mon travail, et son affabilité a adouci mes rapports avec les chercheurs et techniciens du laboratoire. Qu'il veuille accepter mes plus chaleureux remerciements.

Monsieur DORDOR, m'a prodigué ses conseils avec beaucoup de gentillesse tout au long de mon cursus universitaire. Il m'a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Qu'il en soit ici grandement remercié, et accepte l'assurance de mon amitié.

Monsieur HUONG du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux I m'a apporté son aide et sa compétence en spectroscopie Raman. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Je tiens à remercier également: Monsieur GRAVEREAU et Monsieur TRUT pour leur disponibilité et leur participation aux mesures de rayons X; Mademoiselle PARRAS-VASQUEZ, du Departamento de Quimica Inorganica de la Facultad de Ciencias Quimicas de l'Université Complutense de Madrid, pour son aide éclairée en microscopie électronique; Monsieur FROLICH, de l'Institute of Electrical Engineering de Bratislava, pour sa précieuse collaboration en susceptibilité alternative; Messieurs VIRAPHONG et MARQUESTAUT qui ont toujours résolu les problèmes techniques, et même les insolubles.

J'adresse mes remerciements à Monsieur GIORDANENGO qui a accepté d'étudier les matériaux que je préparais et m'a si aimablement guidé lors de mon séjour à Grenoble.

Je ne saurais oublier tous mes camarades, et notamment Caroline et Antoine, qui ont égayé de leur humour toutes ces journées, et m'ont soutenu dans les moments de déprime.

Je adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour leur esprit de coopération.

Madame CHAMINADE a été très souvent une charmante hôtesse.
Qu'elle sache que la convivialité de ces soirées m'a fait chaud au coeur et
que je ne l'oublierai pas.

INTRODUCTION

CHAPITRE I GENERALITES

I.1. Généralités sur les supraconducteurs	4
I.1.1. Résistivité en courant continu	4
I.1.2. Diamagnétisme parfait	4
I.1.3. Supraconducteurs de type I et II, champs critiques ...	4
I.1.4. Courant critique	7
I.2. Rappels structuraux sur les phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O	8
I.3. Synthèse des phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O	13

CHAPITRE II CROISSANCE CRISTALLINE

II.1. Description de la méthode de croissance en flux	16
II.2. Choix du solvant.....	18
II.3. Technique expérimentale.....	19
II.4. Mise en évidence d'une phase de composition "1203"	23

CHAPITRE III
CARACTERISATIONS PHYSICO-PHYSIQUES

III.1. Analyse radiocristallographique	26
III.1.1 Chambre de Guinier-Hägg.....	26
III.1.2. Diffractomètre à compteur.....	28
III.1.3. Chambre de Weissenberg, chambre de BUERGER	33
III.2. Analyse chimique par microsonde de Castaing	47
III.2.1. Principe.....	47
III.2.2. Préparation des échantillons	47
III.2.3. Résultats et discussion.....	47
III.3. Microscopie Electronique	52
III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
III.3.2. Microscopie électronique par transmission (HREM)	56
III.4. Analyse par micro-spectrométrie Raman	63
III.4.1. Techniques expérimentales	65
III.4.2. Résultats expérimentaux	65
III.4.3. Attribution des spectres Raman	73
III.4.4. Mise en évidence d'une intercroissance par micro-spectrométrie Raman	80
III.5. Mesures électriques	83
III.5.1. Méthode de Van der Pauw	83
III.5.2. Pose des contacts électriques	83
III.5.3. Résultats expérimentaux	85
III.6. Etudes magnétiques	90
III.6.1. Mesures magnétiques en champ continu.....	90

III.6.1.1. Rappel sur le champ démagnétisant, le facteur démagnétisant et le volume supraconducteur	90
III.6.1.2. Effet Meissner, effet d'écran	91
III.6.1.3. Premier champ critique	98
III.6.1.4. Anisotropie des caractéristiques supraconductrices.....	99
III.6.1.5. Effet de l'orientation du cristal dans le champ magnétique	101
III.6.1.6. Ligne d'irréversibilité.....	101
III.6.2. Susceptibilité alternative	113
III.6.2.1. Principe de mesure	113
III.6.2.2. Sonde de mesures.....	114
III.6.2.3. Sensibilité	114
III.6.2.4. Caractéristiques du susceptomètre	115
III.6.2.5. Evaluation du courant critique J_c	118
III.6.2.6. Résultats expérimentaux	120

CHAPITRE IV
TRAITEMENTS THERMIQUES SUR
LES PHASES Tl-Ba-Ca-Cu-O

IV.1. Effet du recuit	130
IV.2. Etude de la décomposition de la phase 2212	132

CHAPITRE V

DISCUSSION 140

CONCLUSIONS GENERALES 148

ANNEXE I A1

INTRODUCTION

Certains matériaux dits supraconducteurs ont la propriété de transporter du courant électrique sans perte d'énergie au-dessous de valeurs critiques de la température (T_c), du champ magnétique (H_c) et de la densité de courant (J_c). C'est en 1911 que Onnes découvrit ce phénomène dans du mercure porté à une température inférieure à 4.2K.

Dans les années 1930, le phénomène de supraconductivité fut observé au-dessus de 10K dans les alliages intermétalliques et nitrures (NbN, $T_c=16K$). Il fallut attendre 1970 pour que la barrière des 20K soit franchie, avec l'apparition des composés A15 (Nb₃Ge, $T_c=23.2K$).

Bardeen, Cooper et Schreiffier élaborèrent un modèle théorique en 1957, appelé modèle BCS. Selon ce modèle, la température critique ne pouvait excéder 23K.

La découverte de la supraconductivité au-dessus de 30K par Berdnorz et Müller [1] en 1986 dans le système La-Ba-Cu-O a ouvert de nouveaux horizons. De nombreux travaux se sont développés, tant pour la recherche de nouveaux matériaux à plus haute température critique que pour la compréhension des mécanismes responsables de ces hautes T_c . La première famille de composés de formule $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($M=Ba, Sr, Ca, Na$) présente des températures critiques de l'ordre de 20K à 40K.

Dès le début de 1987, Wu et al [2] préparèrent un nouveau composé supraconducteur à 90K en substituant au lanthane l'atome d'yttrium plus petit, et correspondant à la formulation $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Pour la première fois, un matériau était supraconducteur à une température supérieure à celle de l'azote liquide (77K), ouvrant de grandes perspectives sur le plan des applications.

Une nouvelle étape fut franchie dans les premiers mois de 1988 par Maeda et al [3], qui découvrirent deux nouveaux composés supraconducteurs à 80K et 110K dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O. Ces deux

composés font partie d'une famille identifiée par la formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ avec $n=1$ ($T_c=10\text{-}20\text{K}$), $n=2$ ($T_c=80\text{K}$) et $n=3$ ($T_c=110\text{K}$), et dont le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ($n=1$) avait été découvert dès juillet 1987 par Michel et al [4].

La découverte de cette nouvelle famille, caractérisée par l'absence de terres rares dans sa composition, fut rapidement suivie au cours de l'année 1988 par la découverte d'une famille voisine dans le système Tl-Ba-Ca-Cu-O. La plus haute température critique connue à ce jour ($T_c=125\text{K}$) a été mise en évidence par Sheng [5,6] dans le composé de formule $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. D'autres phases ont été identifiées dans ce système; elles peuvent être rassemblées sous la formulation générale $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ avec $m=1$ ou 2 et n allant de 1 à 5 [7-14].*

Il est apparu rapidement que les propriétés supraconductrices de ces nouvelles phases avaient un caractère bidimensionnel marqué, en liaison avec leurs structures cristallographiques. L'obtention de monocristaux de bonne qualité s'est révélée indispensable pour l'étude de l'anisotropie des propriétés et la compréhension des mécanismes induisant la supraconductivité.

Notre intérêt s'est porté sur le système Tl-Ba-Ca-Cu-O et sur l'obtention de monocristaux des phases supraconductrices de formulation générale $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$.

Dans une première partie, nous rappellerons quelques généralités sur les supraconducteurs en général et sur ces phases en particulier.

Une deuxième partie sera consacrée aux conditions d'obtention des monocristaux par la méthode de croissance en flux.

* Au cours de ce mémoire, les différentes phases seront nommées par leur stoechiométrie cationique selon l'ordre Tl/Ba/Ca/Cu, soit par exemple 1212 pour la phase $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$.

Dans un troisième chapitre, nous aborderons les caractérisations cristallographiques, chimiques et supraconductrices de ces cristaux.

Au cours de la quatrième partie, nous étudierons l'influence de divers traitements thermiques sur des cristaux de la phase $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$.

Enfin dans une dernière partie, nous dresserons un bilan de nos résultats et nous envisagerons de nouvelles perspectives pour progresser dans la connaissance de ces nouveaux oxydes supraconducteurs à température critique élevée.

CHAPITRE I
GENERALITES

I.1. Généralités sur les supraconducteurs.

I.1.1. Résistivité en courant continu.

En l'absence de champ magnétique externe, la résistance électrique d'un matériau supraconducteur mesurée sous courant électrique suffisamment faible s'annule au dessous d'une température T_c qui est la température critique du matériau (figure 1). La phase supraconductrice est stable au dessous de T_c . La phase normale au dessus de T_c possède généralement les propriétés d'un métal ordinaire.

I.1.2. Diamagnétisme parfait.

Un champ magnétique suffisamment faible ne pénètre pas à l'intérieur d'un matériau supraconducteur au delà d'une certaine épaisseur, dite longueur de pénétration λ du matériau: quand un tel matériau, soumis à un champ magnétique, est refroidi en dessous de sa température critique T_c , il expulse brutalement le flux (figure 2). C'est l'effet Meissner. L'induction B dans le matériau est alors nulle, et la susceptibilité de la phase supraconductrice tend vers $-1/4\pi$ (unité CGS) (figure 3). Dans ces conditions, le diamagnétisme est parfait.

I.1.3. Supraconducteurs de type I et II, champs critiques.

Le diamagnétisme parfait n'existe qu'en dessous de certaines conditions de température et de champ magnétique. Considérons un échantillon supraconducteur porté à une température T inférieure à T_c . Soumis à un champ H , son comportement dépendra de la compétition entre

- le gain d'énergie apporté par la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal,
- le coût énergétique que nécessite l'expulsion du champ continu

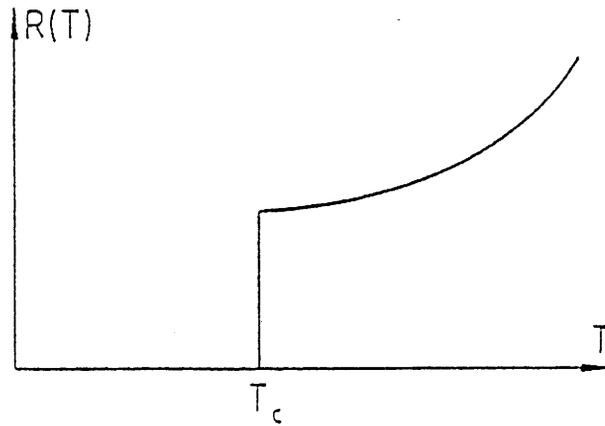


Figure 1: Variation de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température

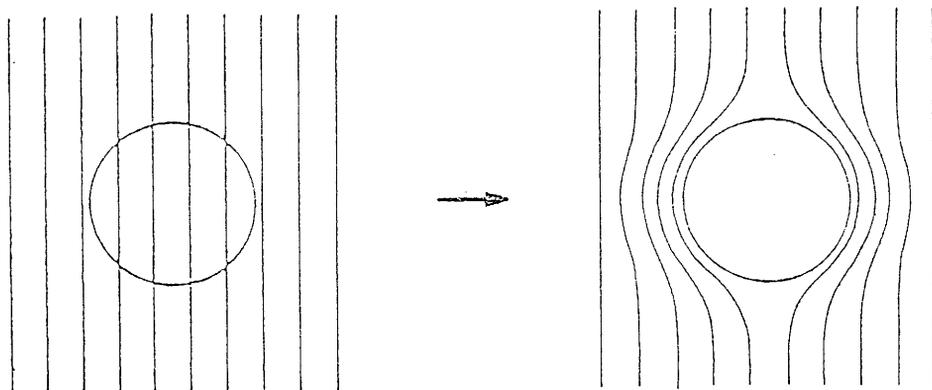


Figure 2: Effet Meissner dans une sphère supraconductrice, refroidie dans un champ magnétique constant. Au passage de la température de transition, les lignes d'induction B sont éjectées de la sphère.

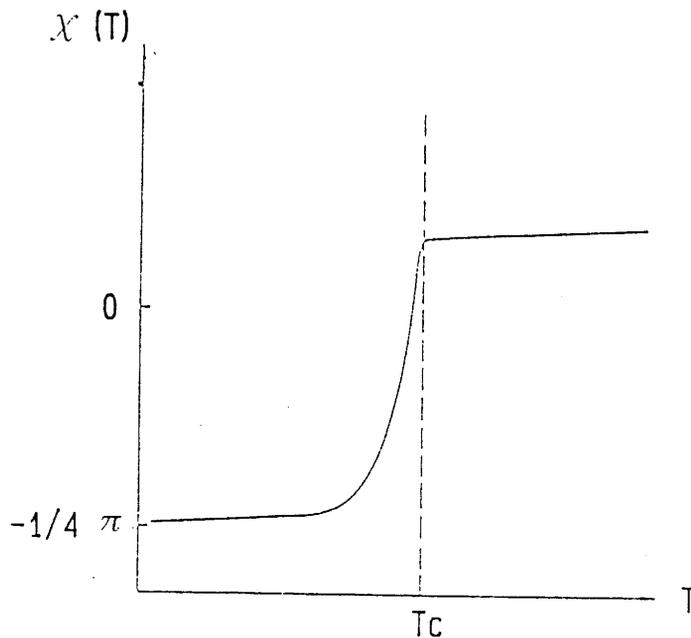


Figure 3: Variation de la susceptibilité magnétique d'un supraconducteur en fonction de la température.

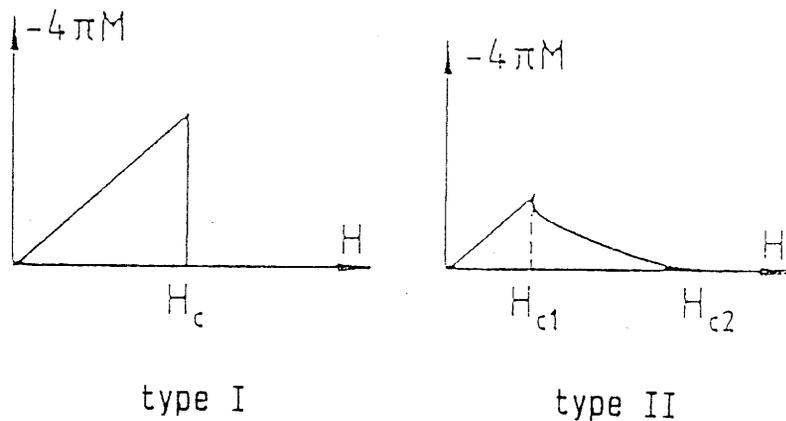


Figure 4: a) Courbe de magnétisation d'un supraconducteur de type I. En dessous de H_c , le champ magnétique appliqué H ne pénètre pas dans l'échantillon.
 b) Courbe de magnétisation d'un supraconducteur de type II. En dessous de H_{c1} , le comportement est le même que pour un supraconducteur de type I. Entre H_{c1} et H_{c2} , l'aimantation décroît lentement vers zéro. L'échantillon est dans l'état mixte.

H hors du matériau.

Un fort champ magnétique stabilisera la phase dans l'état normal. La manière dont le champ pénètre alors l'échantillon conduit à différencier deux classes de matériaux:

-les supraconducteurs de type I: la courbe d'aimantation en fonction de l'amplitude du champ est présentée pour ces matériaux à la figure 4.a. En dessous d'une valeur seuil du champ, le champ critique $H_c(T)$, l'échantillon est dans l'état supraconducteur. Au dessus de $H_c(T)$, il revient dans l'état normal.

-les supraconducteurs de type II: La courbe d'aimantation de ces matériaux est présentée à la figure 4.b. On y distingue deux valeurs de seuil pour le champ magnétique, appelées champs critiques $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$. Au dessous de $H_{c1}(T)$, l'échantillon est totalement supraconducteur: le flux magnétique n'y pénètre pas. Quand le champ est plus grand que $H_{c2}(T)$, l'échantillon revient dans l'état normal, dans lequel il est traversé par le flux. Pour un champ intermédiaire ($H_{c1} < H < H_{c2}$), il présente une structure magnétique microscopique constituée de régions supraconductrices et de régions cylindriques normales, appelées les vortex, dans lesquelles un quantum de flux pénètre. C'est l'état mixte.

Ces vortex ne sont pas indépendants les uns des autres. Ils forment un réseau plus ou moins rigide, et peuvent se déplacer sous l'effet des forces de Lorentz en dissipant de l'énergie. Cependant, les défauts et impuretés présents dans le matériau peuvent bloquer ce mouvement, provoquant l'ancrage des vortex. Le déplacement des vortex est un phénomène thermiquement activé.

I.1.4. courant critique.

La résistivité électrique d'une phase supraconductrice n'est nulle que si la densité du courant de mesure est inférieure à une valeur limite dite

densité de courant critique $J_c(T)$. Deux phénomènes peuvent expliquer cette limitation:

-Le courant traversant l'échantillon crée un champ magnétique par autoinduction. Lorsque celui-ci excède le champ critique la transition vers l'état normal intervient.

-Le courant crée des forces de Lorentz supérieures aux forces d'ancrage des vortex, qui se déplacent alors avec dissipation d'énergie.

Un courant critique élevé n'est généralement obtenu que lorsque les vortex sont fortement ancrés. La valeur du courant critique n'apparaît pas une caractéristique intrinsèque du matériau supraconducteur.

I.2. Rappels structuraux sur les phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O.

Les phases supraconductrices $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$ de ce système (figures 5 et 6) ont des structures similaires et peuvent se décrire comme une intercroissance de blocs perovskite déficitaires et de blocs NaCl distordus selon une formulation générale $(AO)_n(A'CuO_{3-y})_n$ avec $(A = Tl, Ba; A' = Ba, Ca)$ [15].

Les blocs de type NaCl sont constitués de couches TlO, qui peuvent être simples ou doubles, comprises entre deux plans BaO.

Les blocs perovskite déficitaires contiennent selon la composition une couche d'octaèdres CuO_6 ou une double couche de pyramides CuO_5 ou une combinaison de pyramides associées à des couches de plans carrés CuO_2 . Dans les deux derniers cas, des ions calcium sont insérés entre les plans de cuivre. Les différents blocs partagent entre eux les plans BaO.

Ces structures sont également décrites comme une succession de plans dans la direction de l'axe \vec{c} selon la séquence $BaO-CuO_2-(Ca-CuO_2)_{n-1}-BaO-(TlO)_m-BaO$.

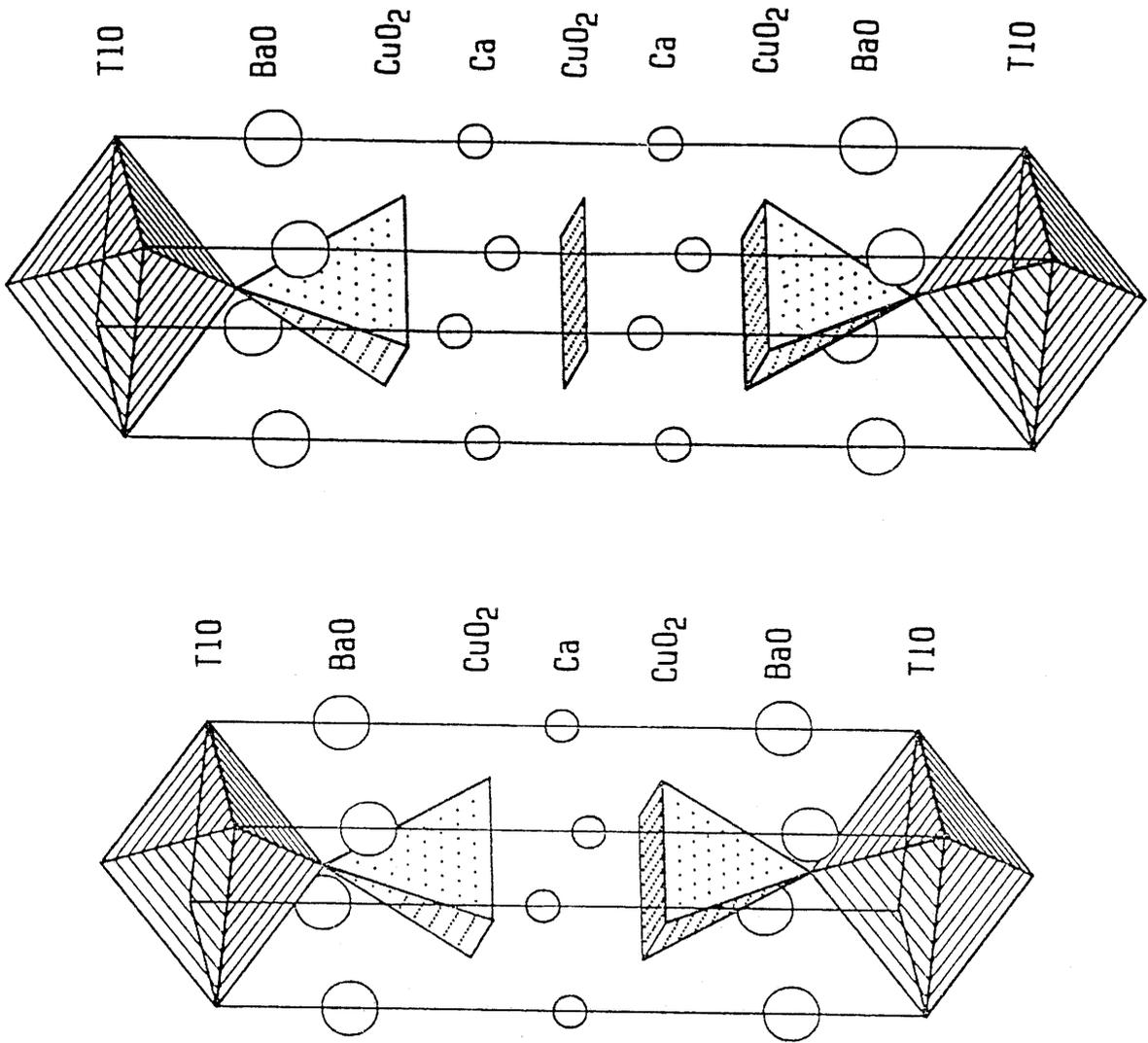


Figure 5: Structure des phases $Tl_4Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ avec $n=1, 2$.

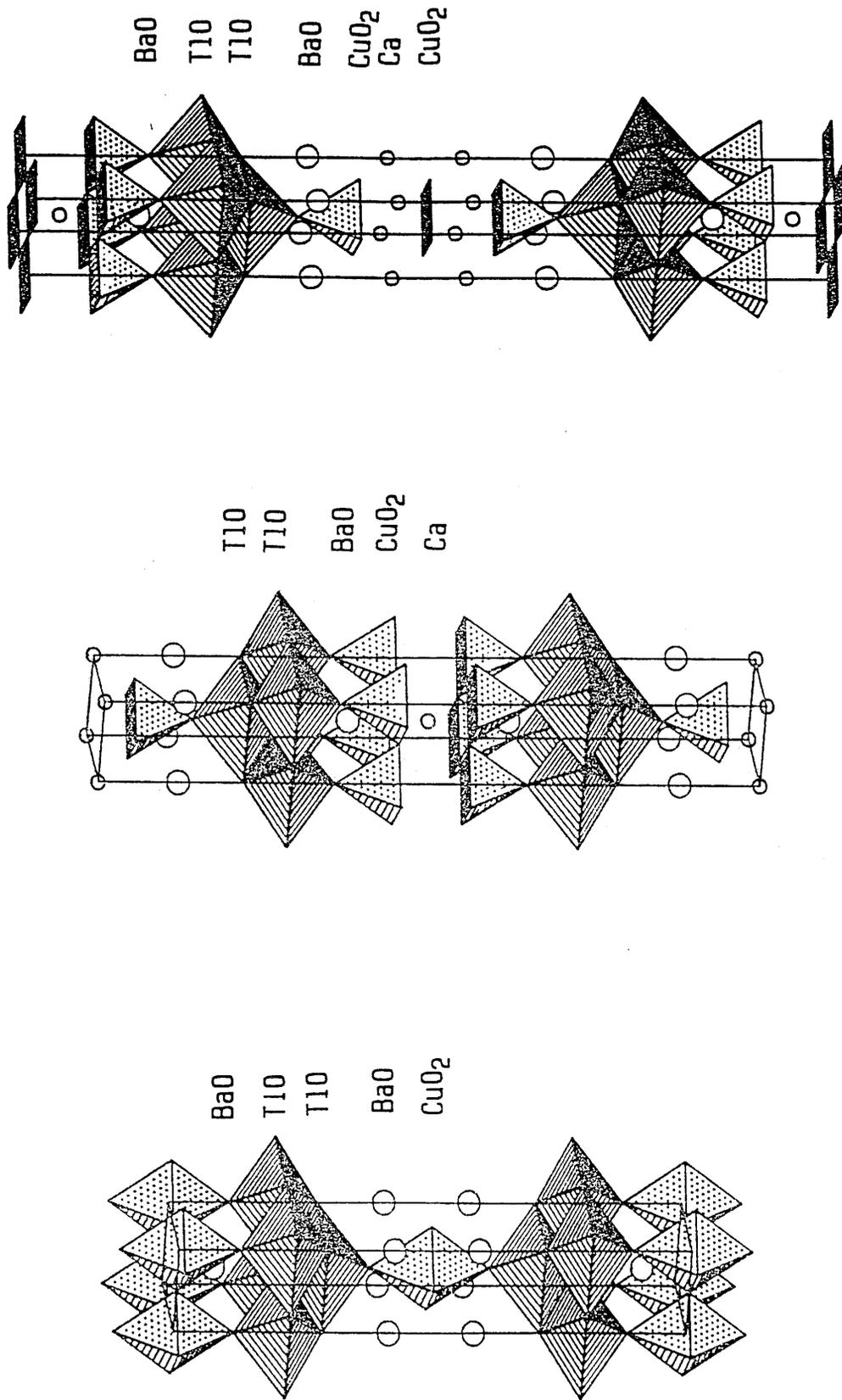


Figure 6: Structure des phases $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ avec $n=1, 2, 3$.

Pour les phases à un plan TlO, le thallium comporte une coordinence octaédrique très distordue avec deux distances courtes le long de l'axe \bar{c} (2,05Å) et quatre distances longues dans le plan équatorial (2,73Å). Les octaèdres sont reliés entre eux par des arêtes.

Dans le cas de la double couche Tl₂O₂, ces plans TlO se décalent l'un par rapport à l'autre de la moitié de la distance Tl-Tl le long de la direction [110], ce qui conduit à une maille centrée (I). Comme précédemment le thallium occupe un site octaédrique distordu avec deux liaisons courtes Tl-O dans la direction \bar{c} .

Le cuivre qui peut être en coordinence octaédrique (6), pyramidale (5) ou plan carré (4), présente dans toutes ces phases des distances voisines dans le plan (a,b) (1,93Å) et des distances longues selon la direction c (de 2,48Å à 2,76Å).

Le calcium situé entre les plans de cuivre CuO₂ occupe un site cubique légèrement déformé avec des distances de l'ordre de 2,43Å à 2,47Å. Le baryum comporte une coordinence 9 avec des distances comprises entre 2,80Å et 2,85Å.

Toutefois ces déterminations structurales (par rayons X sur poudre et sur cristal, par neutrons sur poudre) sont rendues difficiles par la mauvaise qualité des échantillons (poudres qui présentent des mélanges de phases, cristaux comportant de nombreux défauts), la méconnaissance de la composition chimique, déterminée "à posteriori" par l'analyse structurale. Ainsi la position des atomes dans les plans Tl-O reste imprécise. Certains auteurs proposent une délocalisation du thallium et/ou de l'oxygène [16-23] autour des positions évoquées ci-dessus, ce qui conduit à deux distances très longues Tl-O (3,00Å) et deux distances moyennement longues (2,50Å) dans le plan équatorial (un tel réarrangement des plans TlO proviendrait du fait que le thallium trivalent hexacoordonné développe généralement des distances plus courtes avec l'oxygène). Par exemple dans l'oxyde Tl₂O₃,

les distances sont de 2,13Å (*2), 2,18Å (*2) et 2,47Å (*2) soit une moyenne de 2,26Å. Les polyèdres TlO_6 peuvent également être peu distordus comme dans le cas des phases $MTiO_2$ de type $NaFeO_2$ (distances $Tl-O$: 2,37Å (*6); $M=Na,K$). D'autres auteurs proposent une occupation partielle des sites de thallium par du calcium, ou des sites du calcium par du thallium [20,22-25]. Certains y décelent l'existence de lacunes d'oxygène [15,16,19,20,25]. Toutes ces études donnent en fait une représentation moyenne de la structure et non une image précise de la distribution locale.

Il est maintenant bien admis que la valence formelle du cuivre dans ces oxydes est un paramètre important. En effet les phases dans lesquelles n'existent que des ions Cu^{2+} ne sont pas supraconductrices et sont antiferromagnétiques à cause de l'ordonnement des moments magnétiques portés par les cations Cu^{2+} . Un cas particulier est constitué par la phase Nd_2CuO_4 pour laquelle la substitution du néodyme Nd^{3+} par le cérium Ce^{4+} ou de l'oxygène O^{2-} par le fluor F^- amène la supraconductivité et un degré d'oxydation formel du cuivre inférieur à 2. Pour l'ensemble des autres phases constituées de blocs perovskite séparés par des plans intermédiaires (type $NaCl$ dans le cas présent), la valence formelle du cuivre au sein des blocs perovskite doit être comprise entre 2 et 3 pour qu'apparaisse la supraconductivité. Si l'on considère les formules idéales des monocouches du thallium et en supposant que ce dernier est bien trivalent, le degré moyen d'oxydation du cuivre est égal à $2 + 1/n$ (où n est le nombre de couches CuO_2), soit un degré d'oxydation de 3 pour la phase 1201, de 2,50 pour 1212 et de 2,33 pour 1223. Par contre pour la famille à bicouches de thallium, il est égal à 2. L'apparition d'une valence intermédiaire (+2, +3) nécessite différents mécanismes qui affectent soit les plans perovskite soit les plans intermédiaires. Nous pouvons citer:

- dans les plans perovskite: * une occupation partielle du site d'oxygène lacunaire, ** l'existence de lacunes sur le site du cation Ca^{2+} , *** une substitution de l'ion Ca^{2+} par un ion de valence inférieure;
- dans les plans intermédiaires: * des anions supplémentaires, ** des lacunes sur le site du thallium, *** une substitution du thallium de ce plan par un autre de valence inférieure, **** un degré d'oxydation inférieur à +3 du thallium.

Nous discuterons à l'issue de la présentation de nos résultats expérimentaux ces divers points concernant l'apparition d'une valence formelle mixte (+2, +3) pour le cuivre.

I.3. Synthèse des phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O

La synthèse de ces phases est rendue difficile par la toxicité et la volatilité de l'oxyde Tl_2O_3 qui, dès 530°C sous une pression partielle d'oxygène de 0,01 atmosphère, se décompose en oxygène et monoxyde Tl_2O gazeux [26].

De nombreuses méthodes de préparations ont été publiées. Quelques unes de leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 7. La plupart des auteurs préparent ces phases à partir des oxydes, des peroxydes ou des carbonates correspondants, selon le processus réactionnel suivant:

- un précurseur contenant les cations de baryum, calcium et cuivre est préparé à des températures supérieures à 930°C .
- le précurseur et l'oxyde Tl_2O_3 sont mélangés puis pastillés et soumis à des traitements thermiques divers.
- les réactions s'effectuent le plus souvent sous atmosphère d'oxygène et dans des creusets divers: or, argent, platine, ou alumine.

Les conditions de traitement thermique sont très différentes selon les auteurs: les températures maximales peuvent être comprises entre 780°C et 920°C , et même 1000°C dans certains cas [27]; les temps de réaction,

composition de départ (mole) Tl, Ba Ca Cu		température de préparation	temps de préparation	mode de refroidissement	atmosphère	phase majoritaire	référence		
2	2	2	3	890-960 °c	2-5mn	trempe à l'air	O ₂	2212	43
1	6	4	6	922 °c	30mn	trempe à l'air	O ₂	2223	44
2	2	5	6	890 °c	30mn	trempe à l'air	O ₂	1245	33
1	3	1	3	880 °c	180mn		O ₂	2223	32
2	2	1	2	900 °c	7-30mn		O ₂	2212	29
2	2	1	2	890 °c	600mn		O ₂	1212+BaCuO2	29
2	2	2	3	890 °c	360mn		O ₂	1234+BaCuO2	30

Tableau 7: Récapitulatif des méthodes de synthèse selon divers auteurs.

comme les temps de montée ou de descente en température sont très variables: de quelques minutes à quelques heures. Certains auteurs mettent en oeuvre des trempes dans l'azote liquide [28].

Enfin des traitements de recuits à des températures proches de la température de réaction, et sous diverses atmosphères (oxygène, argon, ou vide) sont souvent effectués.

Tous ces différents paramètres influent sur la composition finale des phases. Ainsi pour des compositions cationiques initiales identiques, la phase majoritaire préparée diffère selon les cycles thermiques [27,29,30]. Ces modes de préparations modifient les caractéristiques cristallographiques et physiques des phases obtenues. Ainsi, la phase 2201 ($m=2$, $n=1$) peut adopter une symétrie quadratique ou orthorhombique, et une température critique variant de moins de 4,2K à 90K [16,31].

On peut noter également dans la bibliographie diverses observations telles que:

- l'existence d'un gradient de concentration dans ces matériaux sous forme pastillée. Parkin et al [32] ont montré l'appauvrissement en thallium de leur surface associée à la présence d'une phase d'impureté $Tl_{0.04}Ca_{0.41}Cu_{0.55}O_x$.

- la présence de phases amorphes, mises en évidence par HREM [33,34].

- l'existence de nombreux défauts étendus, dans les blocs NaCl comme dans les blocs perovskite, et qui résultent d'intercroissances de phases de n et m différents [29,30,35,36].

L'analyse de l'ensemble de ces résultats révèle que la plupart des phases obtenues sont souvent constituées de mélanges. En conséquence l'interprétation de leurs caractéristiques physiques s'avère difficile. L'obtention d'échantillons monocristallins présentent donc un intérêt primordial.

CHAPITRE II
CROISSANCE CRISTALLINE

II.1. Description de la méthode de croissance en flux

Cette méthode consiste à dissoudre le matériau à cristalliser dans un flux (solvant) approprié fondant à une température suffisamment basse; la cristallisation se produit lorsque la solution atteint une sursaturation critique.

Il n'y a pas en fait apparition de la phase solide à la température T_L du liquidus (figure 8), mais d'un état de type surfusion. Celui-ci occupe une bande située au-dessous de la courbe de liquidus et qui constitue une zone métastable de sursaturation. Le premier cristal apparaît à une température $T_{crit.} = T_L - \Delta T$ (ΔT définit la surfusion).

Plusieurs modes de cristallisation peuvent être utilisés; ils sont schématisés sur la figure 8.

- croissance par refroidissement lent (figure 8 A-->B)

Le principe de cette méthode fréquemment utilisée est simple et consiste à opérer à partir d'une solution non saturée. La cristallisation est obtenue par un abaissement contrôlé de la température ($T_A \rightarrow T_B$) qui entraîne la sursaturation. La vitesse de refroidissement $d\theta/dt$ est choisie en fonction de la variation de la solubilité ds/dT . En général, $d\theta/dt$ varie entre $1^\circ/h$ et $5^\circ/h$. Il est à noter que le fait d'opérer sur des masses importantes de produit conduit à une température plus uniforme compte tenu de l'inertie thermique de l'ensemble.

-croissance par évaporation (figure 8 A-->D)

La sursaturation peut être provoquée par évaporation du solvant à température constante T_A lorsque celui-ci est suffisamment volatil. Cette technique est plus particulièrement adaptée aux systèmes solvant-soluté présentant un domaine de température de cristallisation étroit.

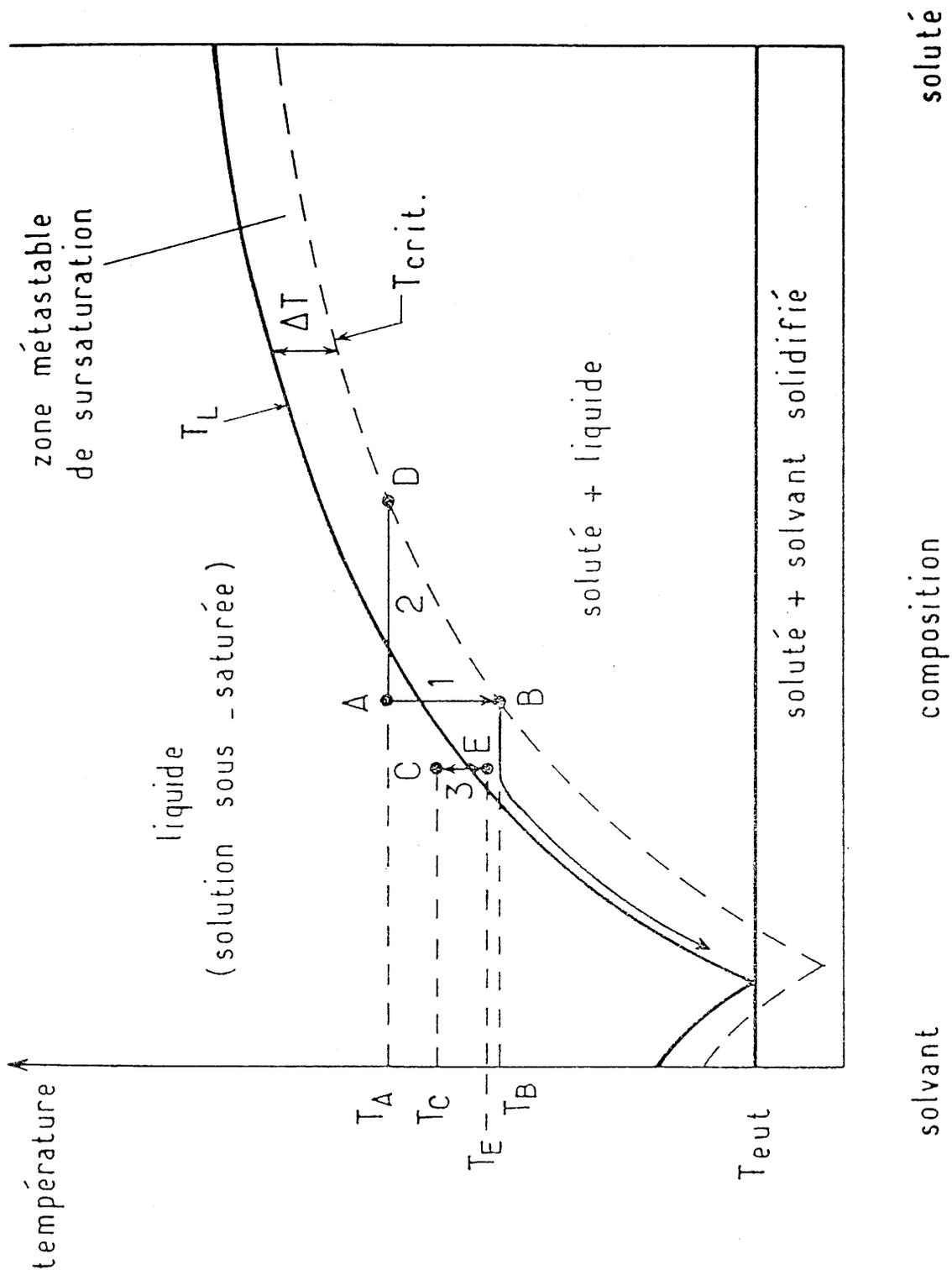


Figure 8: Diagramme d'état soluté-solvant.

- croissance par gradient de température (figure 8 C-->E)

La méthode consiste à maintenir entre le fond du creuset et la partie supérieure du bain une différence de température sensible. La température T_C de la zone inférieure étant la plus chaude, la solution pourra y être plus concentrée. Généralement cette concentration est maintenue constante grâce à un excès de soluté. Par convection, cette solution tend à monter dans le creuset. La circulation est accrue si la densité du soluté est plus faible que celle du solvant. La partie froide T_E correspond à une zone de sursaturation et permet la croissance d'un germe préalablement introduit et maintenu dans la partie supérieure du bain.

La connaissance du diagramme de phase soluté-solvant est primordiale, puisqu'elle guide le choix des proportions entre le composé à cristalliser et le flux, ainsi que la température de travail.

II.2 Choix du solvant

Par analogie avec la croissance de YBaCuO qui s'opère à partir d'une composition du diagramme pseudo-ternaire BaO-CuO-Y₂O₃ [37,38], nous avons choisi de cristalliser les phases $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$ à partir de compositions des diagrammes pseudo-ternaire Tl₂O₃-BaO₂-CuO et pseudo-quaternaire Tl₂O₃-BaO₂-CaO-CuO.

Un tel solvant, constitué de cations et d'anion communs avec les phases à cristalliser, prévient la contamination éventuelle des cristaux. En revanche, ces derniers ne pourront être séparés du flux par attaque chimique sélective.

En règle générale, nous avons choisi d'utiliser comme flux un excès d'oxyde de baryum et de cuivre par rapport à la composition désirée du cristal. Dans la plupart des cas la composition du flux est (6BaO+10CuO). Toutefois au cours de la croissance, la présence de thallium et de calcium influe sur la composition de la phase liquide, qui est de ce fait mal connue.

Cependant, l'apparition d'une phase liquide est toujours observée dès 950°C dans nos conditions de travail.

II.3. Technique expérimentale

Le four utilisé est chauffé par des résistances de chromite de lanthane LaCrO_3 permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1350°C. Une unité Eurotherm associée à un thermocouple Pt-PtRh 10% en assure la régulation.

Les constituants de départ sont des produits commerciaux, titrant 99,99% de pureté pour les oxydes et 99% pour le peroxyde de baryum.

Ils sont intimement mélangés en boîte sèche selon les proportions choisies, dans un mortier d'agate. Cette poudre de départ est placée dans un tube en or servant de creuset. Les analyses chimiques n'ont pas montré de contamination des cristaux par ce métal. De plus, la maléabilité de l'or facilite leur récupération mécanique.

Le creuset d'or est introduit dans un tube de silice scellé sous une pression réduite d'oxygène (figure 9). La technique de l'enceinte fermée est un gage de sécurité vis-à-vis de la toxicité de l'oxyde Tl_2O_3 . Elle permet aussi d'imposer une atmosphère d'oxygène lors de la croissance, ce qui diminue la décomposition de Tl_2O_3 en monoxyde Tl_2O . La pression d'oxygène à la température de travail (955°C) est créée par :

- l'oxygène introduit dans le tube de silice à 20°C (0,33 bar)
- l'oxygène libéré par la décomposition du peroxyde BaO_2 en BaO et O_2 (cette réaction est totale puisque l'on ne décèle plus de peroxyde de baryum dans le spectre de rayons X après la croissance).
- l'oxygène dégagé au cours de la décomposition partielle de Tl_2O_3 .

Cette pression d'oxygène n'est pas connue précisément. Elle dépend du volume du tube de silice (10cm^3 à 30cm^3 selon les expériences) et de la

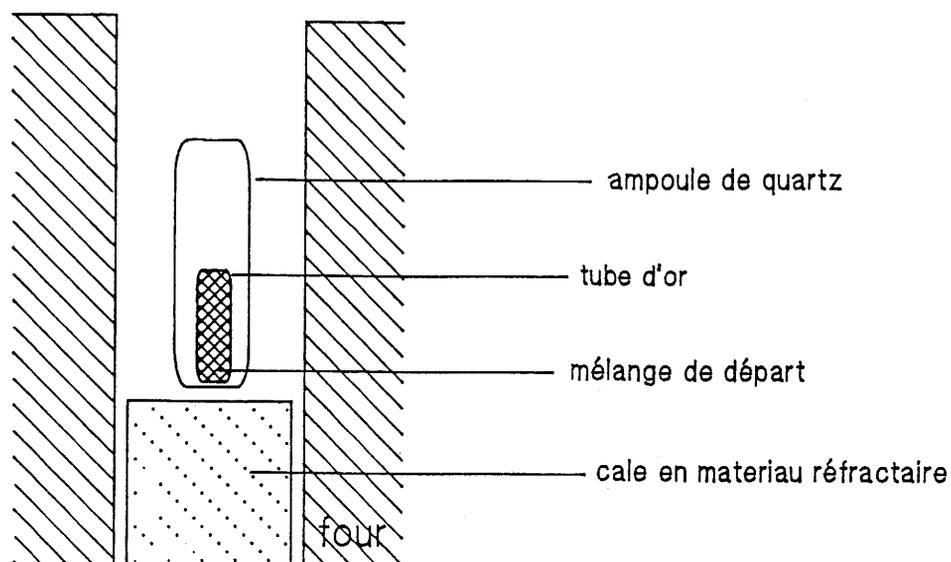


Figure 9: Enceinte de croissance.

Tl	Ba	Ca	Cu	numéro de l'expérience	principales phases obtenues
1	2,6	0	2	35	2201
2	2,6	0	2	46	2201
2	2,6	0	2	59	2201
2	3	0	3	1	2201
1	2,6	1	3	48	1212
1	2,6	2	4	23	1223
1	2,6	2	4	32	1223+1212
1	2,6	2	4	60	1223
1	2,6	4	6	55	Tl _{0,05} Ca _{0,85} CuO ₂
2	2,4	2	4	3	1223
2	2,4	2	4	12	2212
2	2,4	2	4	20	2223+2212
2	2,6	1	4	47	2212
2	2,6	2	4	56	1212
2	2,6	2	4	58	1212
2	2,6	2	4	71	2212
2	2,6	3	5	83	2223+2212
2	2,6	4	6	38	2223+2212
2	3,2	6	8	29	2223+2212

Tableau 10: Rapport cationique dans le mélange initial de l'expérience de croissance, et principales phases cristallisant.

masse du mélange de départ (de 1g à 1,5g). Nous l'estimons comprise entre 3 bars et 5 bars selon les expériences de croissance.

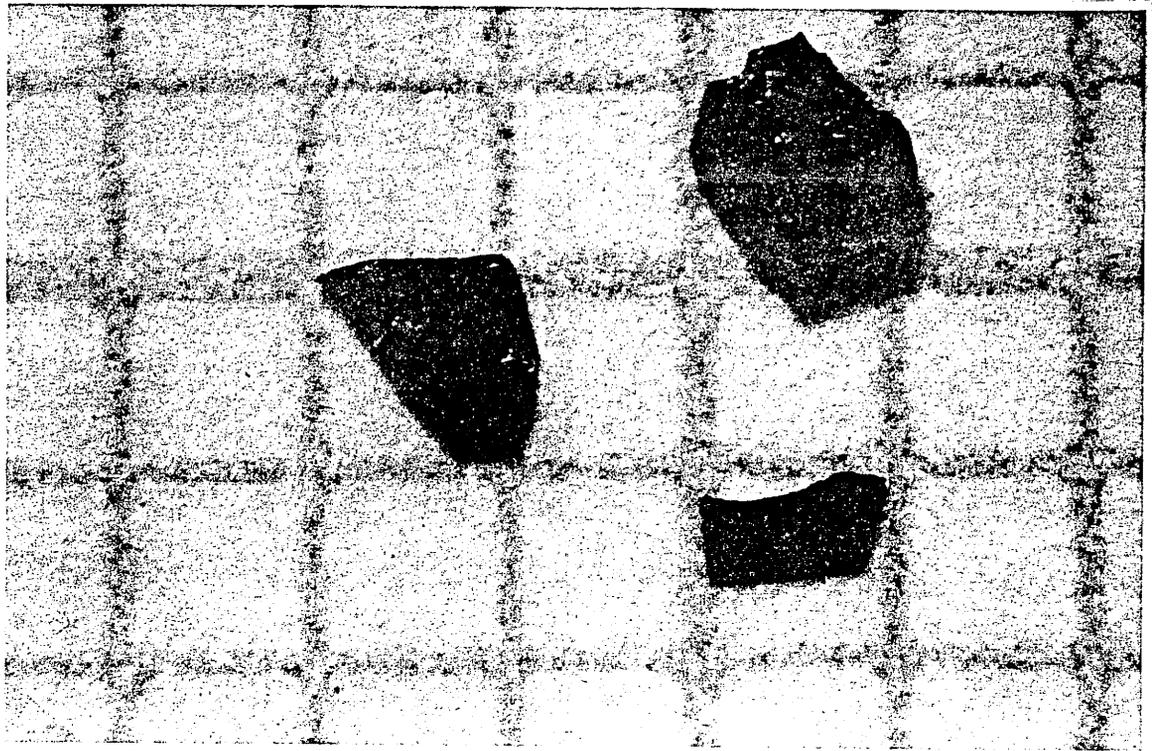
Le cycle thermique imposé à l'ampoule comporte:

- une montée en température à une vitesse de 150°/h.
- un palier de température de 24 heures à 730°C, où s'effectue une réaction préliminaire.
- une nouvelle montée en température à une vitesse de 50°/h.
- un palier de température de 1 heure à 955°C durant lequel le bain s'homogénéise.
- une descente lente de 3°/h jusqu'à 850°C où se réalise la cristallogénèse.
- un retour plus rapide à la température ambiante à une vitesse de 50°/h.

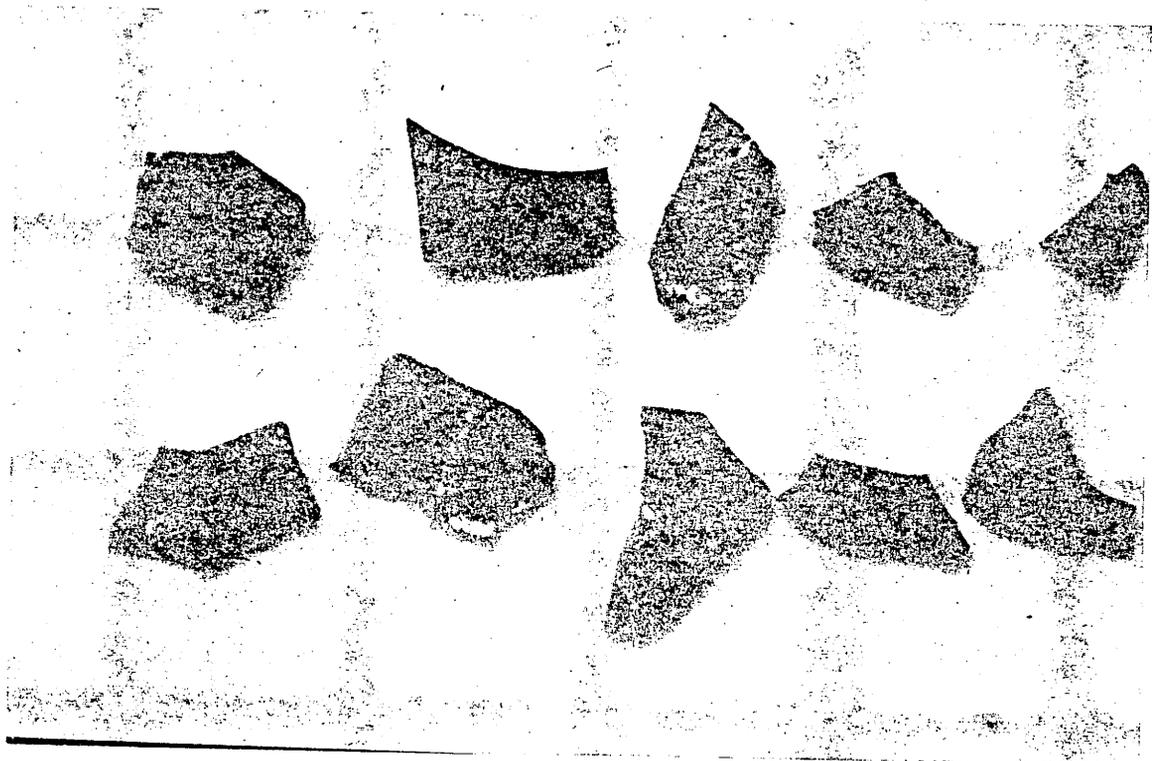
Les cristaux des phases recherchées sont obtenus à partir de diverses compositions du mélange initial d'oxydes, qui sont rassemblées au tableau 10. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes noires, ayant un éclat métallique pour les phases contenant du calcium. Leur taille peut atteindre $1 \times 1 \times 0.2 \text{ mm}^3$ (figure 11).

La pression d'oxygène régnant à la température de travail étant mal maîtrisée, des expériences de croissance utilisant la même composition de poudre de départ ne conduisent pas aux mêmes résultats. Plusieurs phases peuvent cristalliser dans un même bain de croissance (tableau 10 et [20,39]). Les similitudes structurales de ces matériaux conduisent à des intercroissances possibles dans le même "cristal". Il sera donc nécessaire de caractériser chacun des cristaux individuellement.

Ces expériences de croissance se sont révélées très délicates: en effet, la réactivité de l'oxyde de thallium vaporisé sur la silice conduit parfois à l'éclatement de l'enceinte lors de la phase de refroidissement.



1mm



1mm

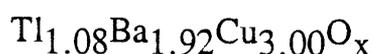
Figure 11: Photographies de cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$.

D'autres auteurs ont préparé des monocristaux de ces phases. Ils utilisent aussi la méthode de croissance en flux à partir de compositions du système Tl-Ba-Ca-Cu-O. Ils opèrent sous atmosphère d'oxygène [20,39,40,41] ou sous air [42], dans des creusets d'or [42] de platine [20,39,40] ou d'alumine [41]. Leurs constituants de départ sont des oxydes Tl_2O_3 , BaO, CaO, CuO, des peroxydes BaO_2 , CaO_2 ou du cuivre métallique [41]. Les compositions de leurs charges de départ comportent un excès de calcium et de cuivre, parfois un excès de thallium [41]. Au cours du cycle thermique, les enceintes de croissance sont rapidement portées à la température maximale (920°C à 950°C), maintenues 1 heure à cette température puis refroidies à des vitesses variant entre 2°/h et 120°/h. Ainsi que nous l'avons observé, ces auteurs signalent la cristallisation de plusieurs phases au cours d'une même expérience de croissance. D'autre part, certains cristaux sont monocristallins, d'autres sont constitués d'empilements de cristaux de compositions différentes. Les tailles annoncées sont équivalentes [20,40] ou inférieures [42,43] aux nôtres.

II.4 Mise en évidence d'une phase de composition "1203".

Une phase, qui s'est révélée non supraconductrice après mesures électriques et magnétiques, a été observée sous forme cristallisée au cours de certaines expériences. Les cristaux obtenus se présentent également sous forme de plaquettes noires.

L'analyse chimique par EPMA révèle une composition chimique qui peut s'écrire:



Morosin et al [43] ont également signalé la présence d'une telle phase.

Une étude cristallographique sur film a permis d'en déterminer les paramètres cristallins (figure 12). Cette phase est de symétrie quadratique, de paramètres de maille :

$$a = 5,051(2) \text{ \AA}$$

$$c = 27,265(7) \text{ \AA}$$

Les conditions d'existence des taches de diffraction sont compatibles avec les groupes d'espace suivants : I_4 , I_4^- , I_4/m , I_{422} , I_{4mm} , I_{42m} , I_{4m2} , $I_{4/mmm}$.

Le dédoublement des taches de diffraction sur le cliché de précession (figure 12) traduit un réglage imparfait de la chambre de Buerger et ne préjuge pas de la qualité du cristal.

Une étude cristallographique est actuellement en cours pour déterminer la structure de cette phase.

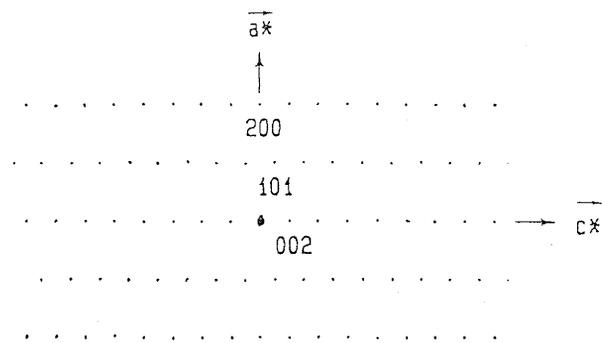
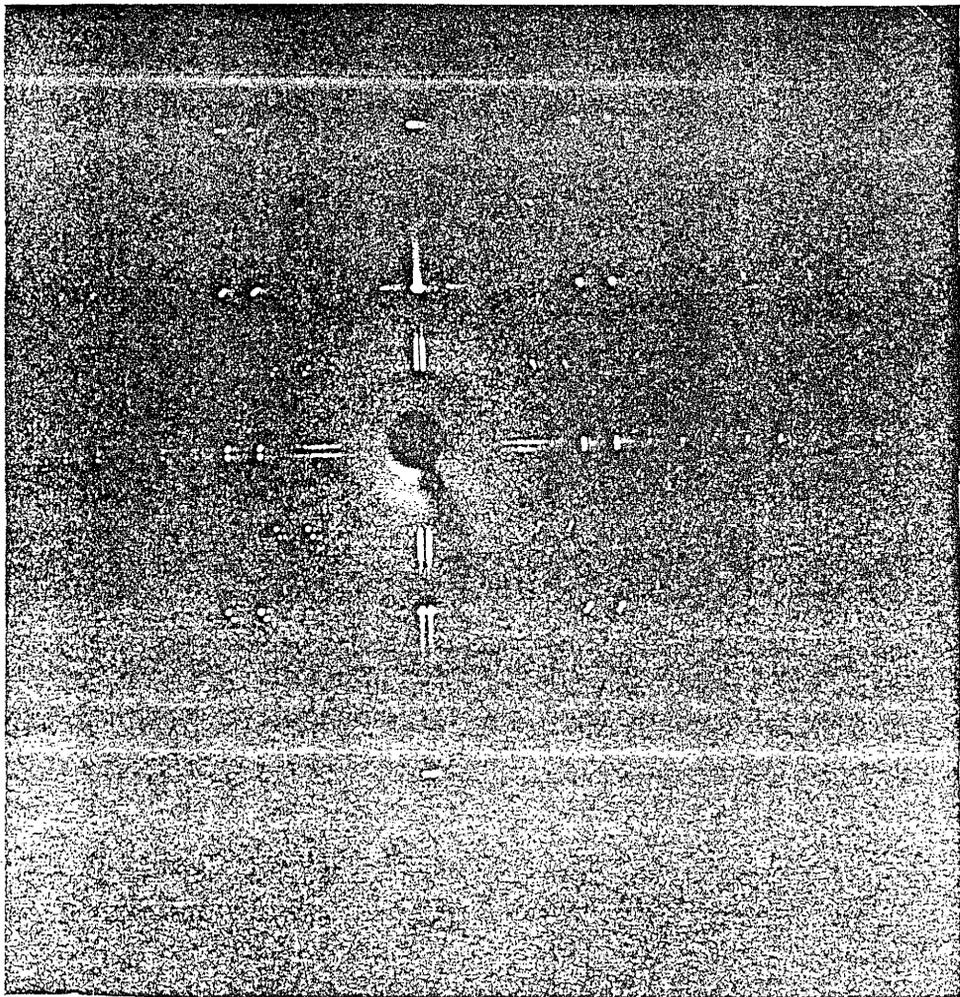


Figure 12: Cliché de précession d'un cristal de $Tl_{1.08}Ba_{1.92}Cu_{3.00}O_x$.

paramètres de maille: $a=5,051(2) \text{ \AA}$
 $c=27,265(7) \text{ \AA}$

CHAPITRE III
CARACTERISATIONS CHIMIQUES

III.1. Analyse radiocristallographique.

Chaque expérience de croissance est contrôlée par diffraction X pour déterminer les phases en présence et leurs paramètres de mailles cristallines respectifs (chambre de Guinier-Hägg). Dans un deuxième temps, les cristaux sont caractérisés individuellement, de manière non destructive (diffractomètre à compteur, chambre de Weissenberg, chambre de Buerger).

III.1.1. Chambre de Guinier-Hägg.

Nous utilisons une chambre de Guinier-Hägg pour déterminer les paramètres de maille cristalline des phases obtenues pour chaque expérience de croissance. La détermination précise des distances réticulaires à partir des spectres de cristaux broyés est obtenue à l'aide d'un étalon interne, du silicium de haute pureté. Les paramètres de maille sont affinés par une méthode des moindres carrés.

Les résultats sont présentés au tableau 13. Les affinements ont été réalisés dans tous les cas dans le système quadratique, aucune distorsion orthorhombique n'a été mise en évidence.

Pour une phase identifiée comme appartenant à une composition idéale, les paramètres mesurés présentent des différences pouvant atteindre 1% (phase 2212). Elles sont dues à des variations de la composition chimique (anionique ou cationique) comme l'ont déjà suggéré divers auteurs [16,20,46,47], et comme cela a déjà été démontré sur YBaCuO. Ces variations de composition seront décelées par analyse chimique (voir paragraphe III.2).

De plus, l'élargissement des raies dans certains spectres, qui entraîne une précision plus faible sur les valeurs des paramètres, indique des fluctuations de composition chimique entre cristaux issus d'un même bain de croissance.

Phase	Expérience de croissance	paramètres de maille (Å)	Phase	Expérience de croissance	paramètres de maille (Å)
2201	T1 35	3,869 (1) 23,220 (5)	1212	T1 32	3,858 (1) 12,763 (2)
	T146	3,870 (1) 23,250 (3)		T1 48	3,859 (2) 12,718 (3)
	T1 59	3,870 (3) 23,310 (20)		T1 56	3,857 (1) 12,774 (5)
2212	T1 12	3,861 (1) 29,413 (3)		T1 58	3,858 (1) 12,713 (2)
	T1 29	3,851 (2) 29,490 (10)		1223	T1 23
	T1 38	3,861 (2) 29,250 (20)	T1 32		3,861 (2) 15,847 (9)
	T1 47	3,857 (1) 29,439 (9)	T1 56		3,856 (1) 15,843 (5)
	T1 48	3,864 (2) 29,560 (10)			
	T1 71	3,860 (2) 29,430 (10)			
2223	T1 20	3,856 (1) 35,836 (5)			
	T1 29	3,851 (1) 35,672 (5)			
	T1 38	3,853 (1) 35,777 (6)			
	T1 58	3,853 (2) 35,690 (10)			

Tableau 13: Paramètres de maille des cristaux obtenus, pour chaque expérience de croissance.

La comparaison entre les valeurs moyennes du paramètre "a" montre que ce dernier diminue lorsque le nombre de couche CuO_2 par maille augmente (tableaux 14 et 15): dans les phases à double couche de thallium ($m=2$), il évolue de $3,870\text{\AA}$ à $3,859\text{\AA}$ et $3,853\text{\AA}$ quand n varie de 1 à 3; dans les phases à une couche de thallium ($m=1$), il vaut respectivement $3,858\text{\AA}$ et $3,854\text{\AA}$ pour $n=2$ ou $n=3$.

Ces variations de a , de l'ordre de 0,2%, sont en partie masquées par la dispersion des valeurs que peut prendre ce paramètre pour une même phase. Cependant cette évolution est confirmée par d'autres auteurs (tableaux 14 et 15).

III.1.2 Diffractomètre à compteur.

Sur le porte-échantillon d'un diffractomètre à compteur, un cristal est positionné sur du papier adhésif double-face, de telle sorte que sa face principale (001) soit parallèle à celle du porte-échantillon. Le faisceau de rayons X frappe cette face (001) (figure 16a). Il apparaît alors sur le diffractogramme les raies d'indices (001).

Les diverses phases de la famille TlBaCaCuO se différenciant essentiellement entre elles par leurs paramètres c , une telle caractérisation semble être une méthode simple, rapide et non destructive pour les distinguer.

En réalité, ces matériaux présentent un fort coefficient d'absorption pour les longueurs d'ondes $K\alpha$ de l'anticathode de cuivre; l'épaisseur de la couche diffractant les rayons X n'excède pas une dizaine de microns (figure 17), à comparer avec les 200 microns d'épaisseur d'un cristal. Une telle caractérisation ne donne que des renseignements sur la surface du cristal.

Or dans le système Tl-Ba-Ca-Cu-O , l'épitaxie de phases supraconductrices partageant la même orientation des axes

référence	Phase 1212		Phase 1223	
	Paramètres de maille a (Å)	c (Å)	Paramètres de maille a (Å)	c (Å)
ce travail		\bar{a} (Å)		\bar{a} (Å)
	3, 858	12, 763	3, 846	15, 893
	3, 859	12, 718	3, 861	15, 847
	3, 857	12, 774	3, 856	15, 843
Morosin et al [20]	3, 858	12, 713		
	3, 857	12, 691	3, 858	15, 894
	3, 856	12, 754	3, 853	15, 922
Parkin et al [9, 50]	3, 861	12, 788		
	3, 851	12, 728	3, 843	15, 871
Syono et al [29]	3, 850		3, 849	
		3, 850		3, 849

Tableau 14: Valeurs moyennes du paramètre a pour les composés $Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ calculées pour différents auteurs

référence	Phase 2201		Phase 2212		Phase 2223		
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	
ce travail	3, 869	23, 220	3, 861	29, 413	3, 856	35, 836	
	3, 870	23, 250	3, 851	29, 490	3, 851	35, 672	
	3, 870	23, 310	3, 859 (5)		3, 853	35, 777	
			3, 864	29, 560			
		3, 860	29, 430	3, 853	35, 690	3, 853 (2)	
Torardi et al [10, 17]	3, 866	23, 239	3, 855	29, 318	3, 850	35, 880	3, 850
Shimakawa et al [45]	3, 859	23, 127	3, 850	29, 300	3, 848	35, 586	3, 848
Morosin et al [20]			3, 860	29, 208	3, 856	35, 981	3, 856
			3, 863	29, 301			
			3, 857	29, 383			
			3, 855	29, 453			
Cox et al [12]			3, 856	29, 420	3, 849	35, 662	3, 849
Syono et al [29]	3, 860		3, 855		3, 852		3, 852

Tableau 15: Valeurs moyennes du paramètre a pour les composés $Tl_2Ba_2Ca_n-1Cu_nO_{2n+4}$ calculées pour différents auteurs.

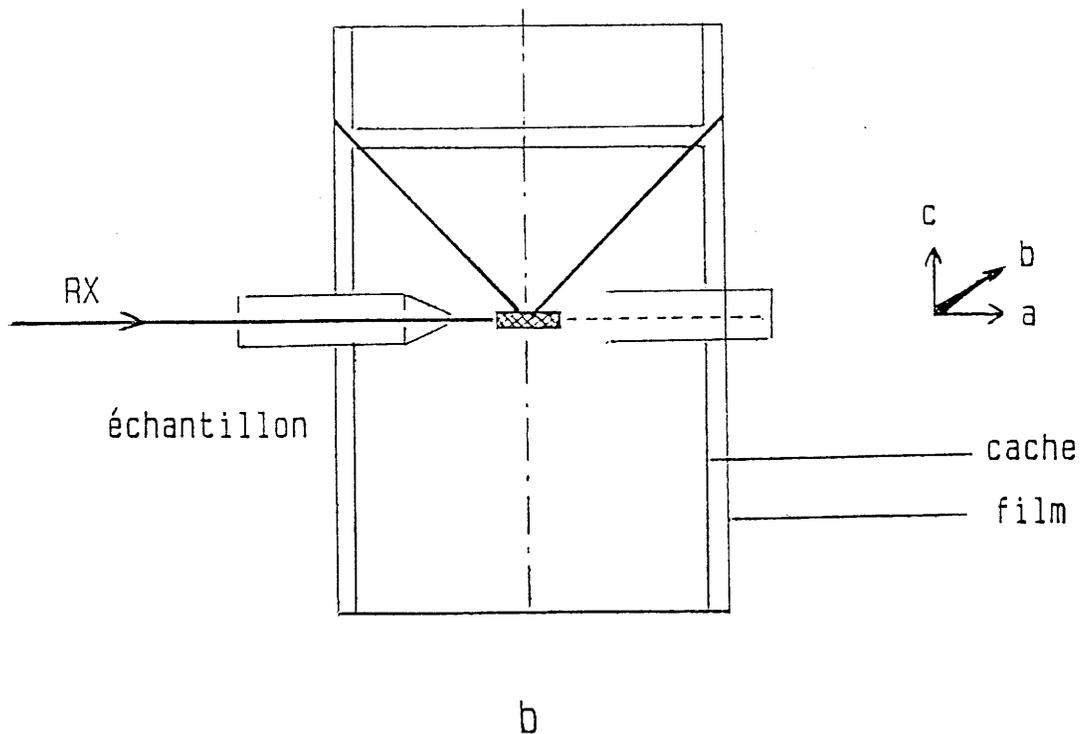
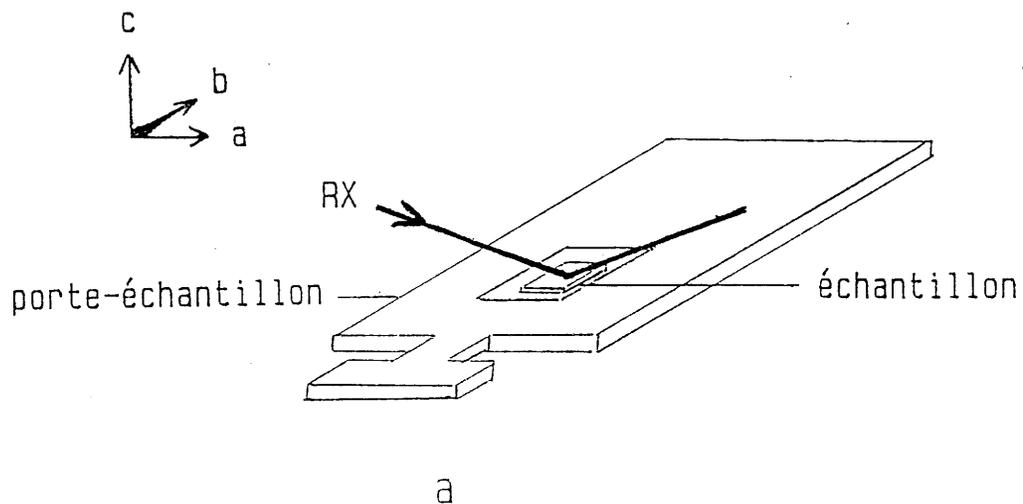
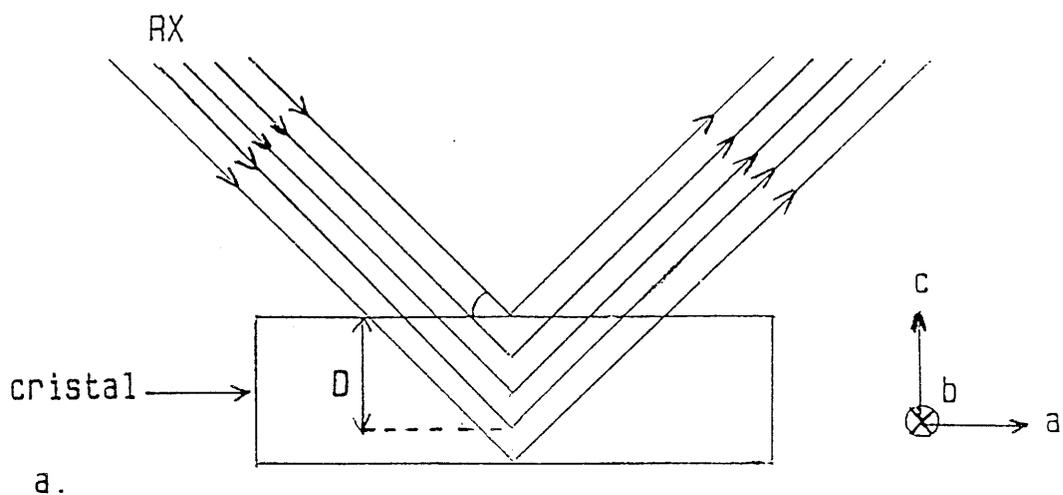


Figure 16: Orientation relative du cristal et du faisceau de rayons X

- a- Diffractomètre à compteur.
- b- Chambre de Weissenberg.



b.

Phase	μ (cm^{-1})	Epaisseur de la couche diffractante D (μm)
1212	1427	4,9
1223	1237	9,0
2201	1915	4,0
2212	1611	4,5
2223	1107	6,3

Figure 17: Profondeur analysée d'un cristal par la méthode du diffractomètre à compteur.

a- L'épaisseur D de la couche d'où provient 99% de l'intensité du faisceau diffracté est donnée par la relation:

$$D = \sin(\theta) \mu \ln(0,01) / 2$$

où μ est le coefficient d'absorption massique du matériau pour la longueur d'onde considérée, ici $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (raie $K\alpha$ du cuivre).

b- Les valeurs de D correspondant à divers composés du système Tl-Ba-Ca-Cu-O sont indiquées dans le tableau.

crystallographiques est un défaut fréquent. Les domaines de phases différentes sont empilés le long de l'axe \bar{c} . L'étude au diffractomètre à compteur ne pourra déceler un tel empilement que s'il est proche d'une face (001) du cristal. Les renseignements obtenus n'ont donc qu'un caractère indicatif.

Quelques spectres sont présentés aux figures 18 à 22. Une épitaxie des phases 2212 et 2223 en surface d'un cristal est montrée à la figure 22 par la présence simultanée de leurs pics de diffraction (001). Sur ces spectres, deux raies très larges vers $2\theta = 6^\circ$ et $2\theta = 17^\circ$ proviennent du papier adhésif fixant les cristaux sur les porte-échantillons.

III.1.3 Chambre de Weissenberg, chambre de Buerger.

Les techniques des chambres de Weissenberg et de Buerger fournissent des "photographies" du réseau réciproque qui permettent de déterminer les paramètres cristallins et le groupe d'espace.

Nous utilisons la méthode du cristal oscillant en chambre de Weissenberg pour déterminer le paramètre c d'un cristal. La géométrie de ce montage est telle que le faisceau de rayons X est orienté perpendiculairement à l'axe [001] du cristal, et frappe toute son épaisseur (figure 16b). La présence de deux phases supraconductrices épitaxiées peut être détectée puisque les renseignements obtenus concernent toute l'épaisseur du cristal. Le caractère monocristallin de nos échantillons peut être montré de manière significative par cette méthode.

Les clichés de cristal oscillant et de précession sont présentés aux figures 23 à 28 pour des cristaux des phases 2201, 2212 et 1223.

Certains clichés (figures 24 et 26) présentent des taches de diffraction dédoublées. Ce dédoublement est imputable à un réglage imparfait, et ne préjuge pas de la qualité des cristaux. Les paramètres de maille et les groupes d'espace sont:

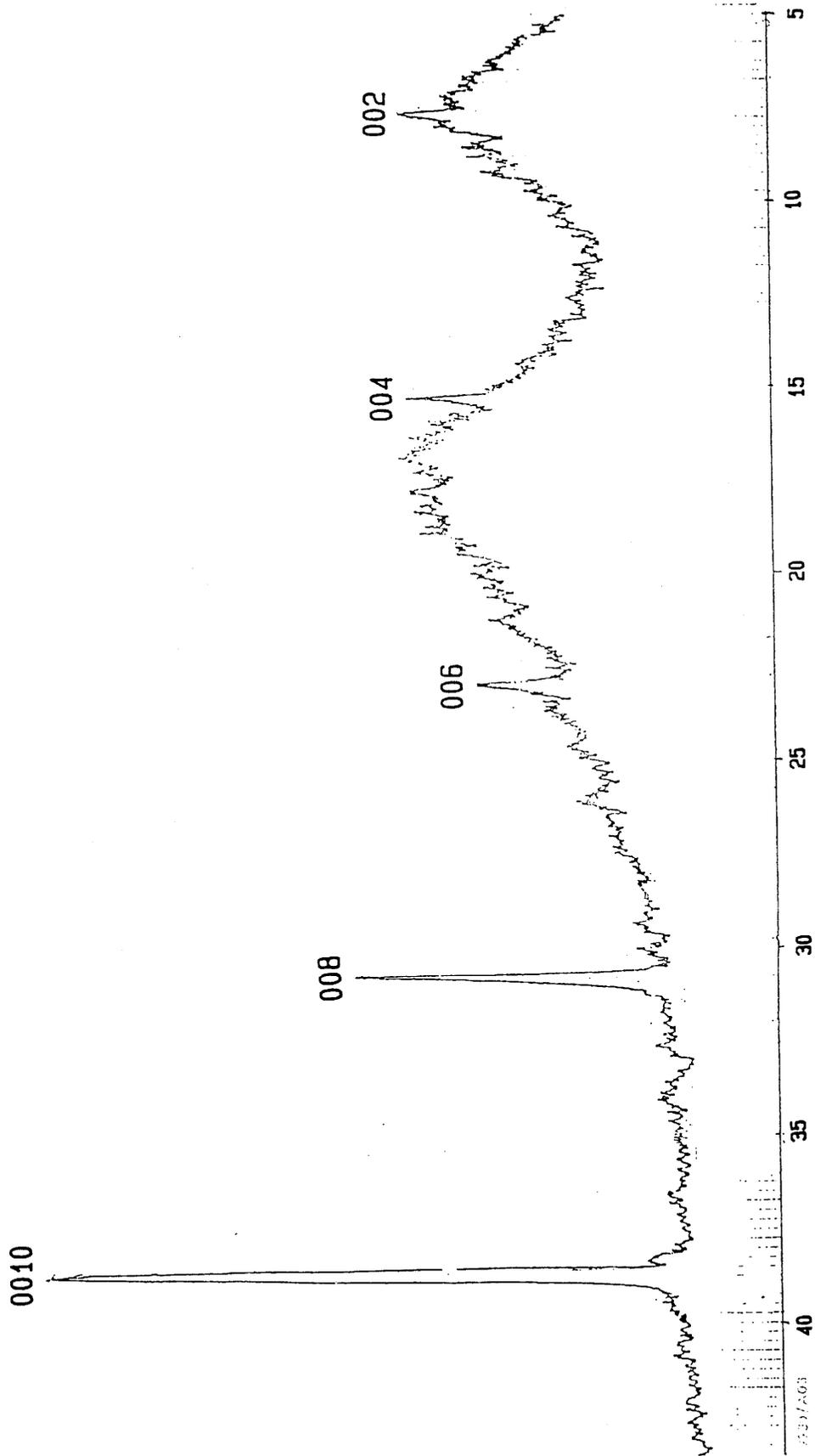


Figure 19: Diffractogramme d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ avec une orientation préférentielle selon [001].

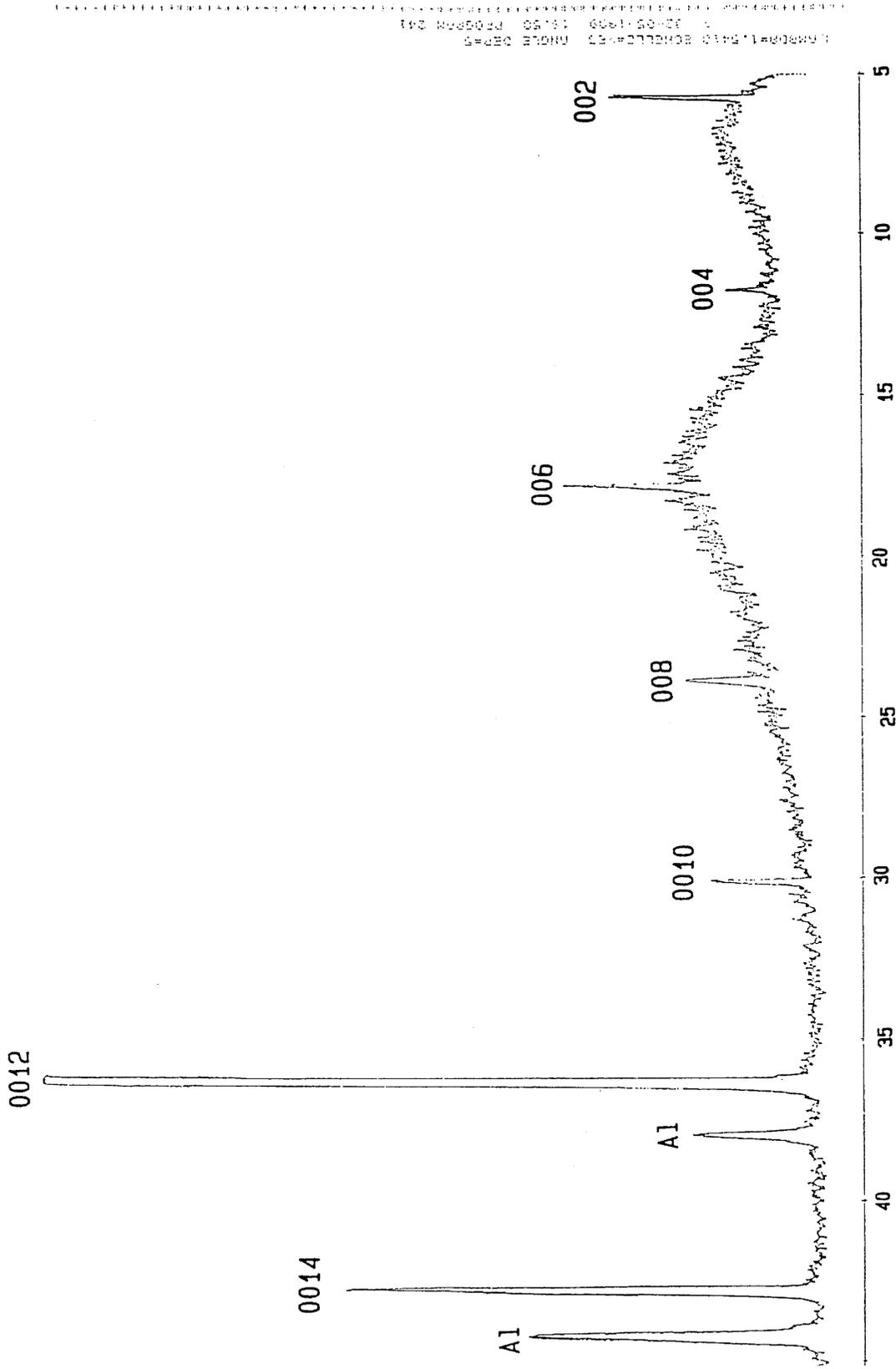


Figure 20: Diffractogramme d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ avec une orientation préférentielle selon [001]. Les raies larges vers $2\theta=6^\circ$ et $2\theta=17^\circ$ sont caractéristiques du papier adhésif sur lequel est posé le cristal. La diffraction des rayons X par l'aluminium, matière constitutive du porte-échantillon, produit 2 raies, vers $2\theta=38.5^\circ$ et $2\theta=44.8^\circ$.

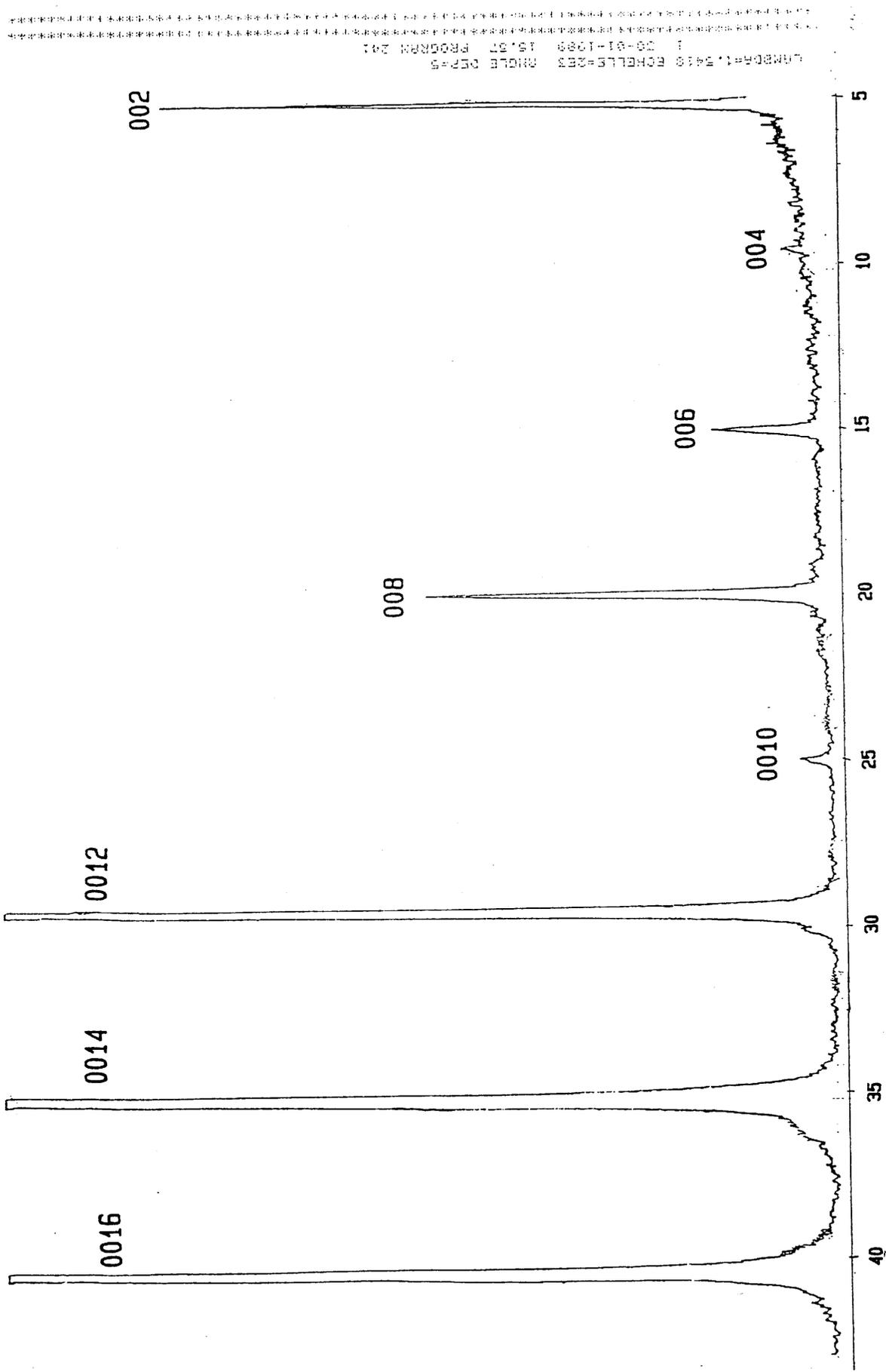


Figure 21: Diffractogramme d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ avec une orientation préférentielle selon [001].

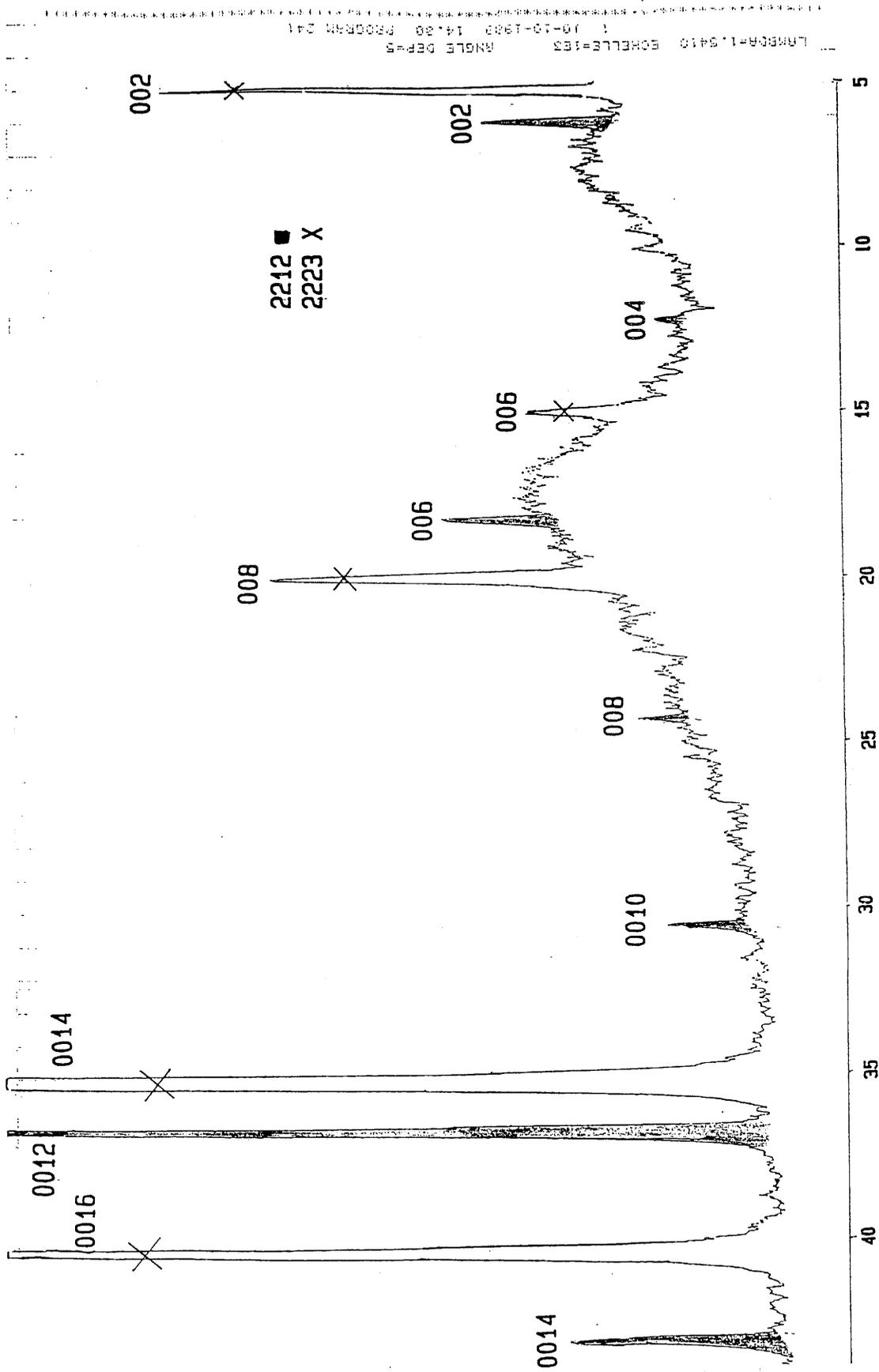


Figure 22: Diffractogramme d'un cristal présentant une épitaxie de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, avec une orientation préférentielle selon [001].

phase 2201		phase 2212	
groupe d'espace:	I4/mmm	groupe d'espace:	I4/mmm
paramètres:	a=3,867Å	paramètres:	a=3,856Å
	c=23,14Å		c=29,39Å

Ils sont en accord avec les résultats présentés au paragraphe III.1.1.

A la figure 28, l'absence de dédoublement des taches de diffraction indique la bonne qualité du cristal de 1223. Les paramètres de maille sont :

$$a = 3,85 \text{ \AA} \qquad c = 15,85 \text{ \AA}$$

Ils sont comparables aux paramètres affinés au paragraphe III.1.1. L'étude sur film de l'extinction des taches de diffraction semble mettre en évidence les règles d'existence suivantes :

hkl: pas de règle	hk0: $h+k=2n$	h00: $h=2n$
	h0l: pas de règle	0k0: $k=2n$
	0kl: pas de règle	00l: pas de règle

Elles désignent le groupe P4/nmm (129) comme étant le groupe d'espace de ce cristal. Cela n'est cependant pas envisageable: dans ce groupe d'espace et avec un paramètre de maille a de 3,85Å, la distance entre deux atomes de thallium proches ne peut excéder 2,72Å. C'est une distance beaucoup trop faible, qui est de l'ordre de grandeur de distances thallium-oxygène.

D'autres auteurs [9,20,25,48] ont proposé des modèles structuraux de la phase 1223 dans le groupe d'espace P4/mmm (123). En se basant sur un de ces modèle [9], nous avons calculé les intensités théoriques des taches de diffraction. Ce calcul montre que dans le plan (hk0) du réseau réciproque, les taches hk0 telles que $h+k=2n+1$ ont des intensités très faibles (figure 28). Ainsi ces taches n'apparaîtront sur un cliché de diffraction X que pour des temps d'exposition du film très importants, ce qui explique la pseudo-règle d'existence observée sur nos clichés de précession. Le groupe d'espace

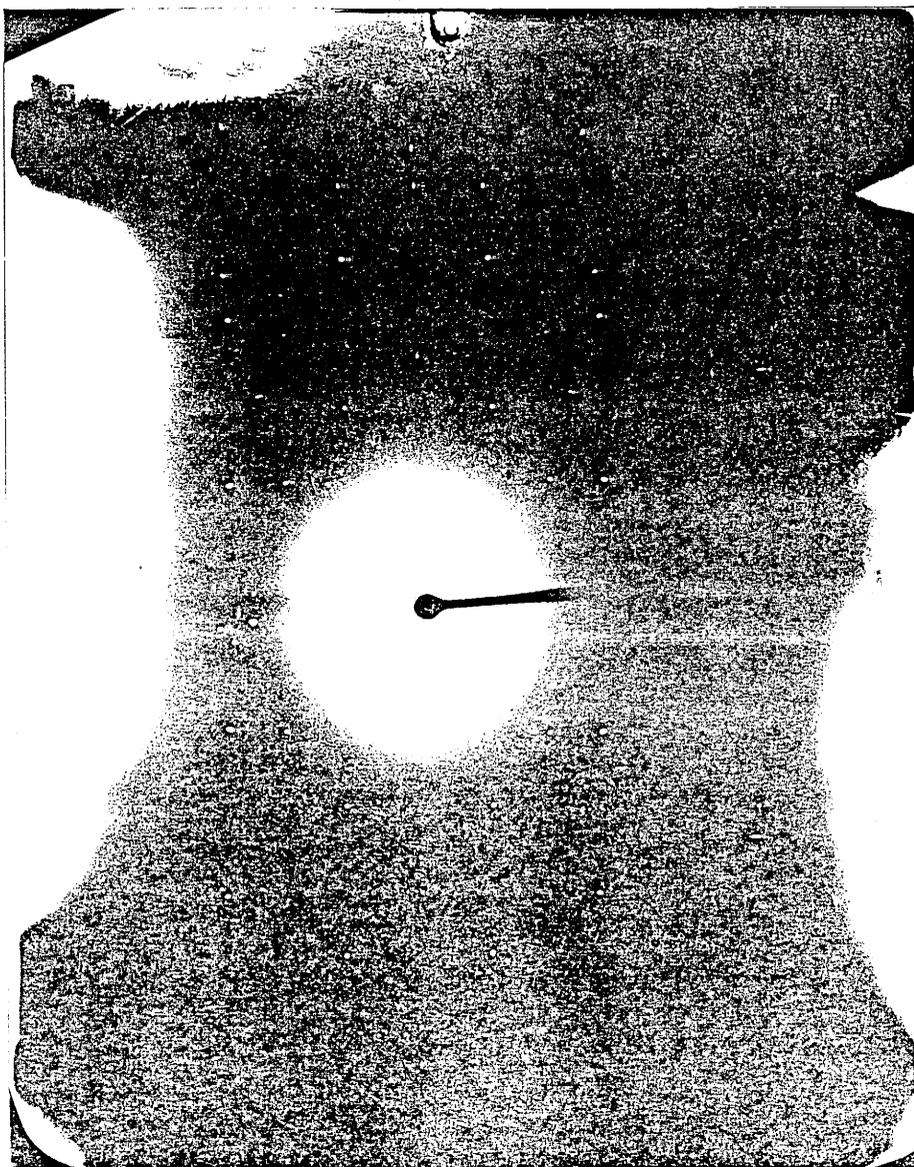


Figure 23: Cliché de cristal tournant d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$.

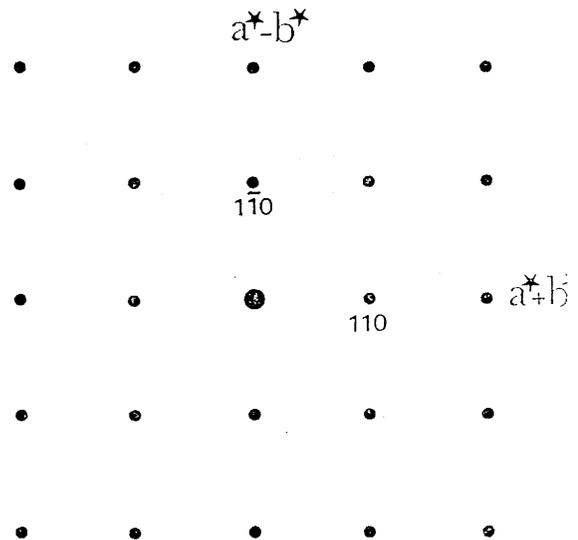
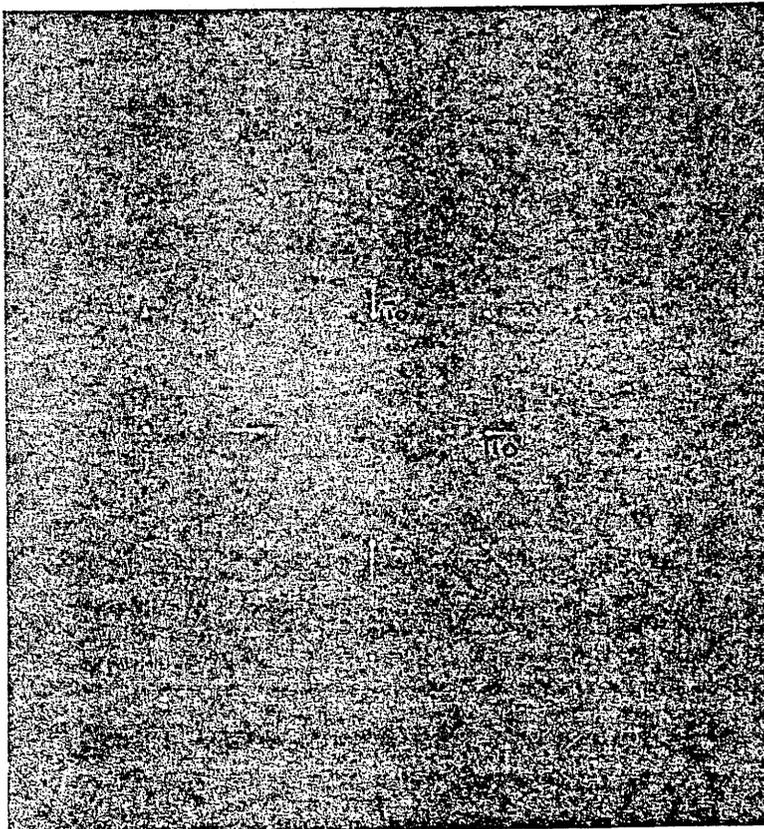
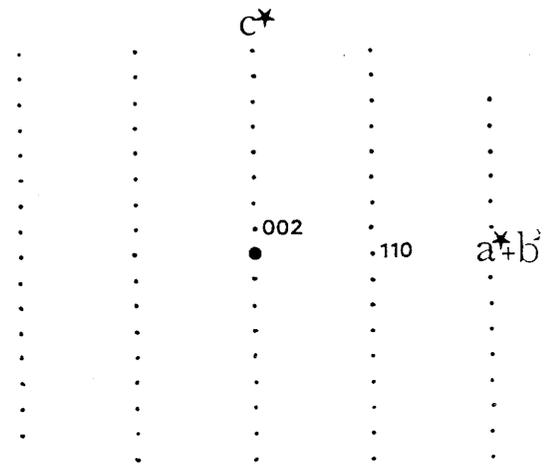
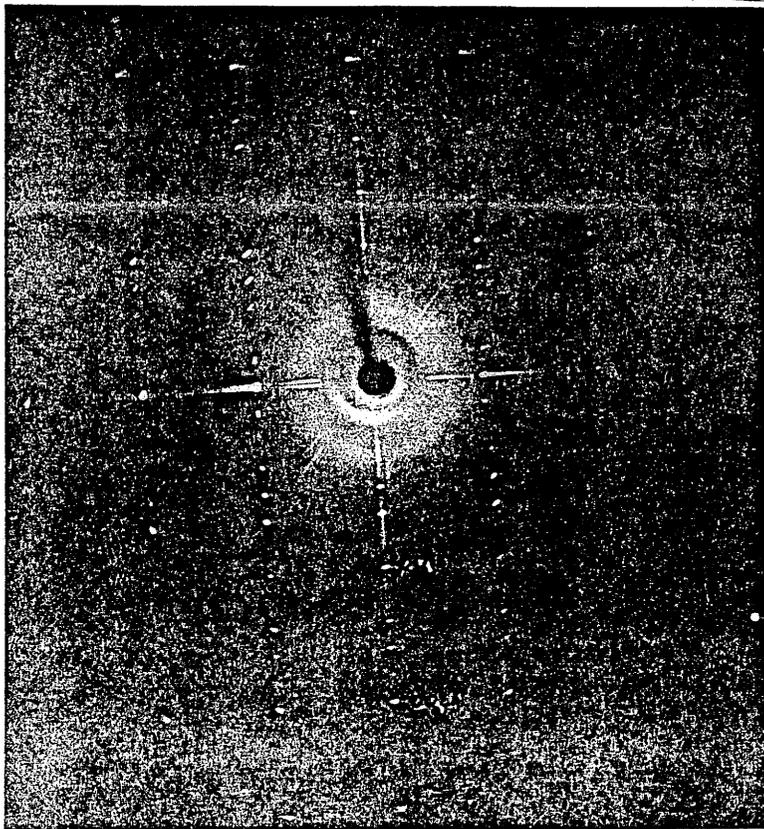


Figure 24: Clichés de précession d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$.
 groupe d'espace : $I4/mmm$.
 paramètres de maille : $a=3,867\text{\AA}$
 $c=23,14\text{\AA}$



Figure 25: Cliché de cristal tournant d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$.

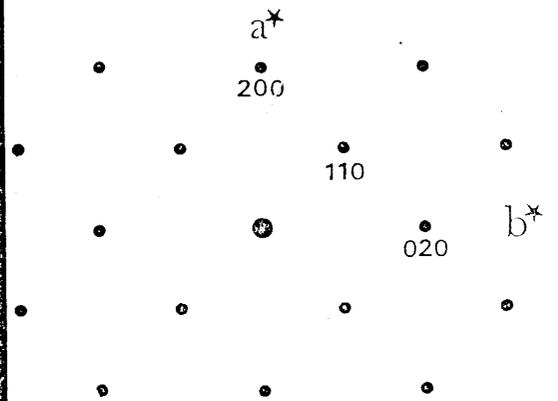
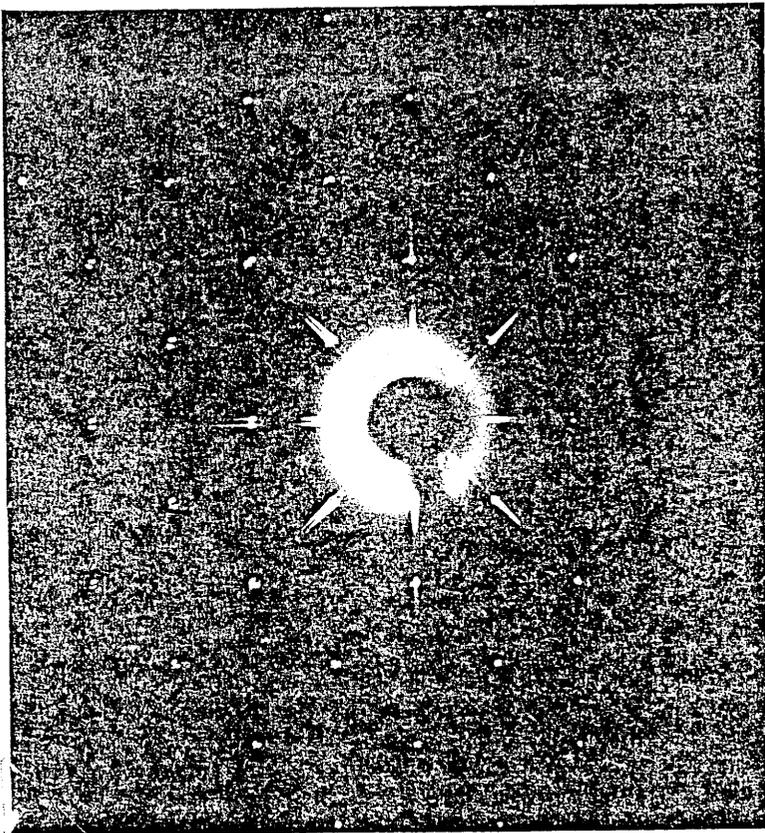
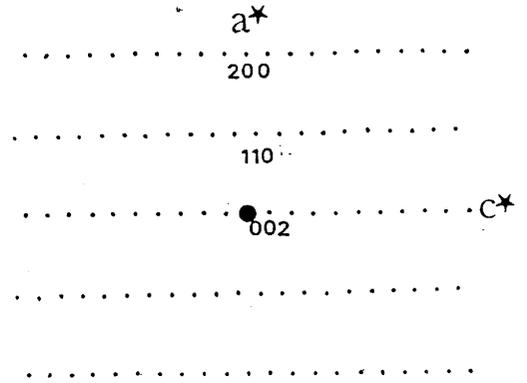
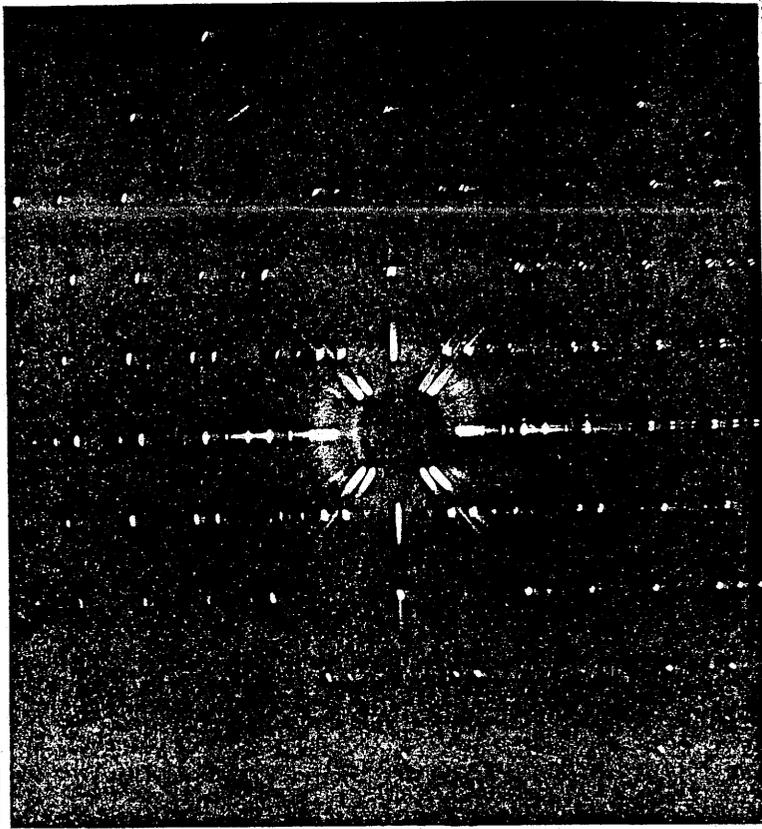


Figure 26: Clichés de précession d'un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$.
 groupe d'espace : $I4/mmm$.
 paramètres de maille : $a=3,856\text{\AA}$
 $c=29,39\text{\AA}$

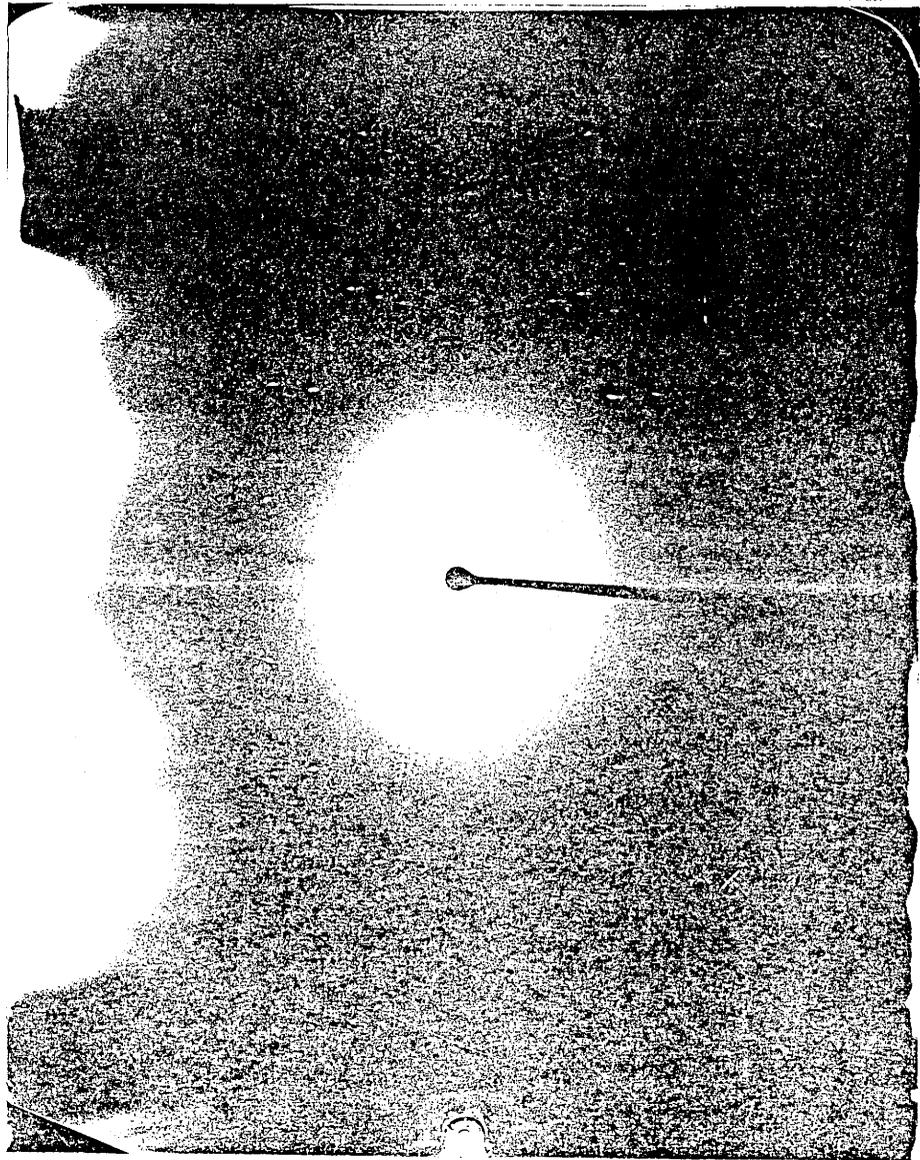


Figure 27: Cliché de cristal tournant d'un cristal
de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$.

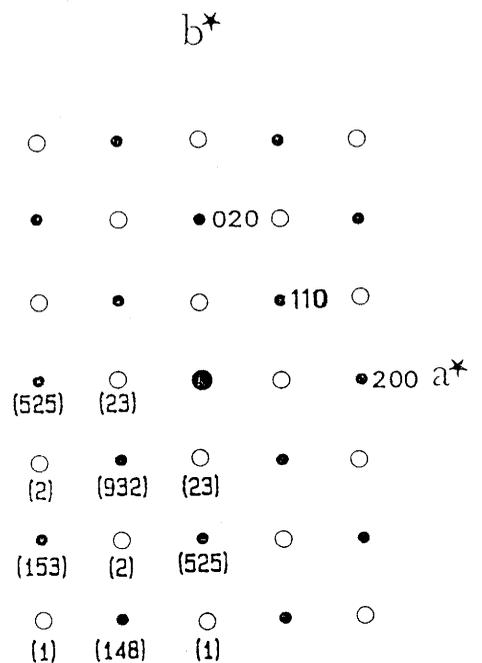
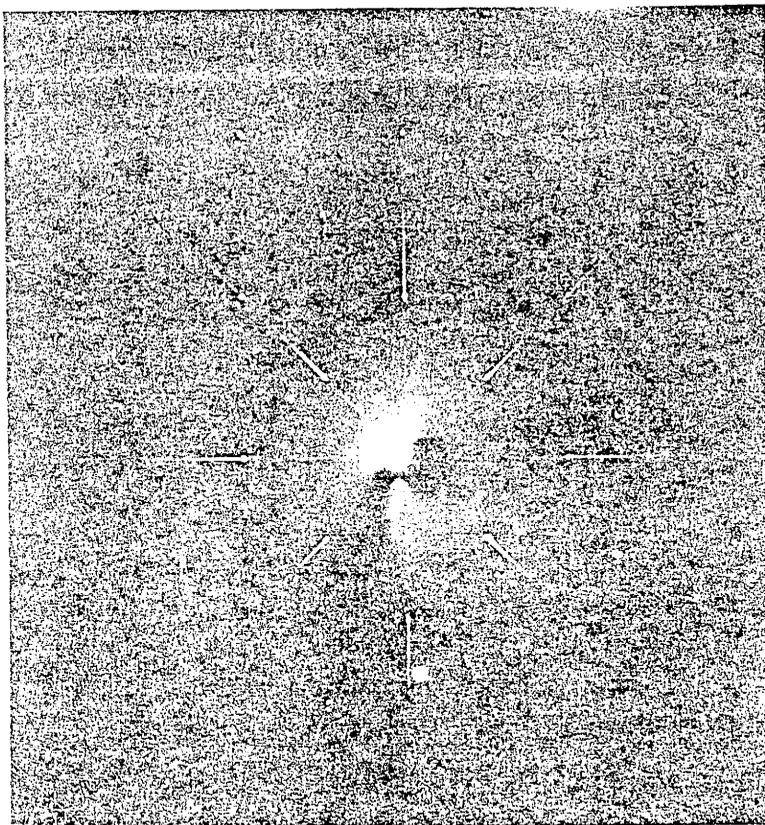
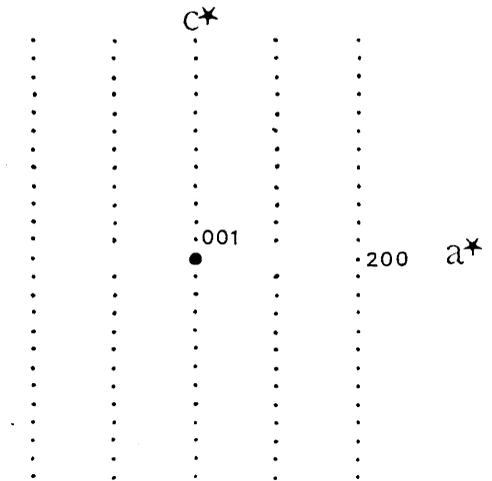
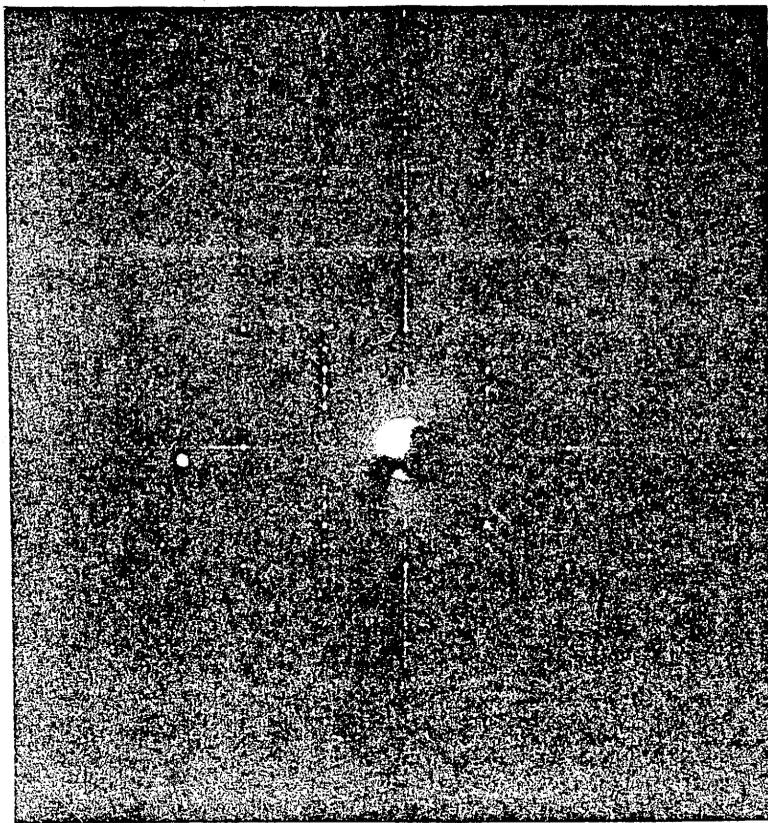


Figure 28: Clichés de précession d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$.
 Sur le dessin du plan réciproque $(hk0)$, les taches de diffraction telles que $h+k=2n$ sont représentées par un point noir, les autres par un cercle. Les intensités de ces taches, calculées selon le modèle structural de la référence [9], sont indiquées entre parenthèses.
 Paramètres de maille: $a=3,85\text{\AA}$
 $c=15,85\text{\AA}$

P4/mmm proposé par d'autres auteurs est donc compatible avec nos résultats.

III.2. Analyse chimique par microsonde de Castaing (EPMA).

III.2.1. Principe.

La microsonde électronique permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques d'un solide présents dans un microvolume (de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$) à la surface.

Le principe de l'analyse repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé sur la zone à analyser et les atomes du solide. Le spectre de raies X émis par la cible (dû aux transitions entre niveaux énergétiques discrets) est caractéristique des éléments présents par les longueurs d'onde et les intensités des raies qui le composent. L'intensité d'une raie émise par un élément étant proportionnelle à son titre massique, des mesures quantitatives sont obtenues par comparaison avec des échantillons témoins de compositions connues dans les mêmes conditions d'analyse. Les échantillons témoins peuvent être simples (éléments purs) ou composés. Pour éviter toute aberration, les échantillons doivent présenter un excellent état de surface.

III.2.2. Préparation des échantillons.

Les témoins utilisés sont constitués de cuivre et d'or métalliques purs, et des composés BaF_2 , CaF_2 et Tl_2O_3 . Les cristaux à analyser sont noyés dans une résine, ce qui rend leur polissage plus aisé. Cependant, la qualité de la surface naturelle des cristaux est parfois telle, qu'un polissage n'est pas nécessaire. Ils sont alors directement collés sur le porte-échantillon à l'aide de laque d'argent. Dans ce dernier cas, ils sont aisément récupérés après dissolution de la laque d'argent dans l'acétone.

III.2.3 Résultats et discussion.

Le dosage de l'oxygène par EPMA étant peu précis, nous n'accédons en pratique qu'au rapport molaire entre cations. Les résultats sont

présentés au tableau 29, et pour faciliter leur lecture le cuivre y est supposé stoechiométrique. Une telle hypothèse est supportée par les analyses structurales de ces phases, qui ne révèlent ni déficit ni excès de ce cation [voir par exemple 20,25]

Pour certains cristaux, la présence de carbonate de baryum en surface, entraîne une surévaluation du taux de baryum.

Comme par caractérisation X, on décèle la présence de phases différentes dans une même expérience de croissance. Pour une phase donnée, la composition chimique varie entre les cristaux issus d'un même bain, ou provenant de bains différents. Aucun échantillon analysé n'a la composition chimique nominale. On peut noter que:

- le taux de calcium est systématiquement inférieur à la stoechiométrie.

- les phases à double couche NaCl ($m=2$) présentent généralement un taux en thallium déficitaire.

- en revanche, celles à une couche NaCl ($m=1$) sont proches de la stoechiométrie ou excédentaires en thallium.

Plusieurs explications sont envisageables pour ces écarts à la composition chimique idéale:

- la présence de phases ayant un même nombre de couches perovskite mais un nombre différent de couches NaCl, peuvent rendre compte des excédents ou déficits en cation thallium. Des intercroissances à l'échelle atomique ont été mises en évidence par microscopie électronique à transmission (HREM) [36,48,49]. A une autre échelle, certains cristaux sont composés de feuillets empilés (voir paragraphe 3.3 et [20,50]), pouvant être de phases différentes.

- d'autre part, plusieurs auteurs [13,19,20,25,47], en vue d'un meilleur affinement de la structure cristalline, ont proposé l'occupation partielle du site du calcium par du thallium. Un tel phénomène est

Phase	nom de l'expérience	numéro du cristal	composition cationique			
			Tl	Ba	Ca	Cu
1212	Tl 32		1.08	2.04	0.69	2.00
			1.08	2.11	0.71	2.00
	Tl 48	c6 face1 c6 face2	1.12	2.01	0.74	2.00
			1.12	2.04	0.76	2.00
			1.23	2.06	0.67	2.00
			1.15	1.96	0.72	2.00
			1.11	2.03	0.77	2.00
			1.15	2.01	0.75	2.00
			1.17	2.07	0.76	2.00
	Tl 56		1.05	1.84	0.69	2.00
			1.05	1.83	0.67	2.00
	Tl 58	c6 face1 c6 face2 c7 c9 c10 c13	1.33	2.12	0.65	2.00
			1.32	2.10	0.68	2.00
			1.24	2.02	0.67	2.00
			1.22	2.03	0.71	2.00
			1.29	2.05	0.65	2.00
			1.33	2.01	0.63	2.00
	1223	Tl 23		1.00	2.20	1.92
1.11				1.99	1.77	3.00
Tl 20			1.28	1.75	2.05	3.00
2201	Tl 35	c5	1.74	2.09	-	1.00
			1.78	1.93	-	1.00
			1.68	1.89	-	1.00
			1.62	1.91	-	1.00
	Tl 46		1.78	1.92	-	1.00
			1.71	1.83	-	1.00
1.76			1.89	-	1.00	
Tl 59		1.73	1.78	-	1.00	
2212	Tl 12	c25 c26	1.82	1.92	0.64	2.00
			1.79	2.01	0.73	2.00
			1.56	1.96	0.75	2.00
			1.59	1.90	0.75	2.00
			1.86	2.35	0.71	2.00
	Tl 20		1.49	2.05	0.77	2.00
	Tl 38		1.76	2.09	0.76	2.00
			1.75	2.15	0.79	2.00
	Tl 40		1.66	1.84	0.63	2.00
	Tl 47	c2 face1 c2 face2 c6	1.85	1.98	0.73	2.00
			1.83	2.08	0.76	2.00
			1.88	1.75	0.55	2.00
			2.02	1.80	0.57	2.00
			2.05	1.86	0.63	2.00
Tl 29		1.74	1.81	0.73	2.00	
2223	Tl 20	c105	1.71	2.09	1.71	3.00
			1.54	2.14	1.80	3.00
	Tl 29	c204	1.74	2.08	1.72	3.00
	Tl 38	c2	1.78	2.13	1.83	3.00
1.68			1.99	1.68	3.00	

Tableau 29: Analyse chimique de cristaux par microsonde électronique de Castaing (EPMA).

cohérent avec l'excès de thallium et le manque de calcium que nous observons pour les phases à une couche NaCl.

- enfin, l'existence de lacunes cationiques, ordonnées ou non, est une explication possible à tous les déficits cationiques. Ainsi des études récentes [28] ont mis en évidence des solutions solides pour les phases à double couche NaCl : le domaine d'existence de $Tl_{2-x}Ba_2CuO_{6+y}$ s'étend entre $0 \leq x \leq 0,6$ et celui de $Tl_{2-x}Ba_2CaCu_2O_{8+y}$ est de $0 \leq x \leq 0,5$. Le taux de thallium dépend du temps et de la température de réaction. L'écart à la stoechiométrie observé dans les cristaux semble donc inhérent à la durée des expériences de croissance qui nécessitent un cycle de refroidissement lent. Dans l'hypothèse où toutes les lacunes de calcium seraient occupées par du thallium, les résultats des analyses sur les cristaux 2212 conduiraient dans la plupart des cas à des formulations proches de celle de la phase limite proposée par Manthiram et al [28] (Tableau 30), à savoir $Tl_{1,5}Ba_2CaCu_2O_{8+y}$. Toutefois cette hypothèse ne semble pas vérifiée pour certains cristaux.

En revanche, l'intercroissance de phases ayant des nombres différents de couches perovskite ne peut expliquer les déficits systématiques de calcium; un tel mécanisme nécessiterait des rapports Ba/Cu beaucoup plus éloignés du rapport théorique que ne l'indique nos mesures.

Phase	Nom de l'expérience	Composition cationique			
		Tl	Ba	Ca+Tl	Cu
2212	Tl 12	1,46	1,92	1,00	2,00
		1,52	2,01	1,00	2,00
		1,31	1,96	1,00	2,00
		1,34	1,90	1,00	2,00
		1,57	2,31	1,00	2,00
	Tl 20	1,26	2,05	1,00	2,00
	Tl 38	1,52	2,09	1,00	2,00
		1,54	2,15	1,00	2,00
	Tl 40	1,29	1,84	1,00	2,00
	Tl 47	1,58	1,98	1,00	2,00
		1,43	1,75	1,00	2,00
		1,59	1,80	1,00	2,00
		1,68	1,86	1,00	2,00
	Tl 29	1,47	1,81	1,00	2,00

Tableau 30: Nouvelle écriture de la composition chimique des cristaux de 2212 en supposant qu'une partie des atomes de thallium comble le déficit en calcium.

III.3. Microscopie électronique.

III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).

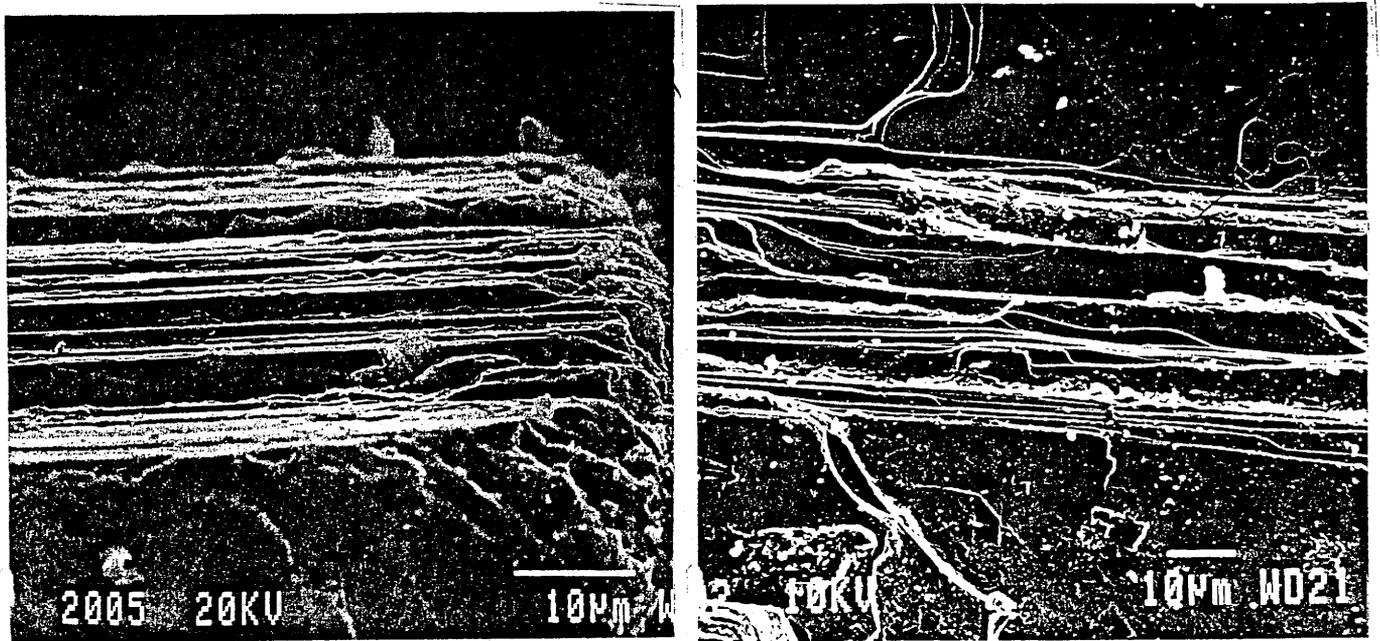
Un examen de la morphologie des cristaux bruts de croissance a été effectué à l'aide d'un microscope électronique J.E.O.L. JSM840A.

La photographie 31c présente le plan (001) d'une plaquette brute de croissance de dimensions $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$. Ce cristal est de forme parallélépipédique, ses arêtes sont orientées selon les axes [100], [010] et [001]. Les photographies 31a et 31b en présentent des détails. Elles mettent en évidence l'aspect feuilleté de ce cristal: il est composé dans la direction de l'axe c d'un empilement de couches d'épaisseurs voisines ou inférieures au micron. L'analyse par diffraction des rayons X montre qu'il est composé des phases 2212 et 2223.

Un deuxième cristal est présenté à la figure 32. Sa forme parallélépipédique a été altérée lors de sa séparation mécanique avec le flux de croissance. Des marches de croissance évoquant une germination bi-dimensionnelle sont visibles sur les clichés 32a et 32b. L'observation de son épaisseur (figure 32d) montre clairement qu'il est en réalité composé de deux cristaux, accolés par une fine couche de flux de croissance.

La photographie 33b présente la face (001) d'un cristal de phase 2212 après un traitement thermique (48h à 475°C sous atmosphère d'oxygène). L'aspect grumeleux de la surface révèle une légère dégradation lors du recuit. La photographie 33a montre un angle du cristal où apparaissent les faces (001), (010) et (001). Ce cristal ne présente pas l'aspect feuilleté précédemment signalé.

L'existence d'une épitaxie entre deux cristaux est montrée sur la photographie 33c. Ils appartiennent à la même phase (2212), un cristal a poussé à partir du premier en conservant la même orientation.



a.

b.

c.

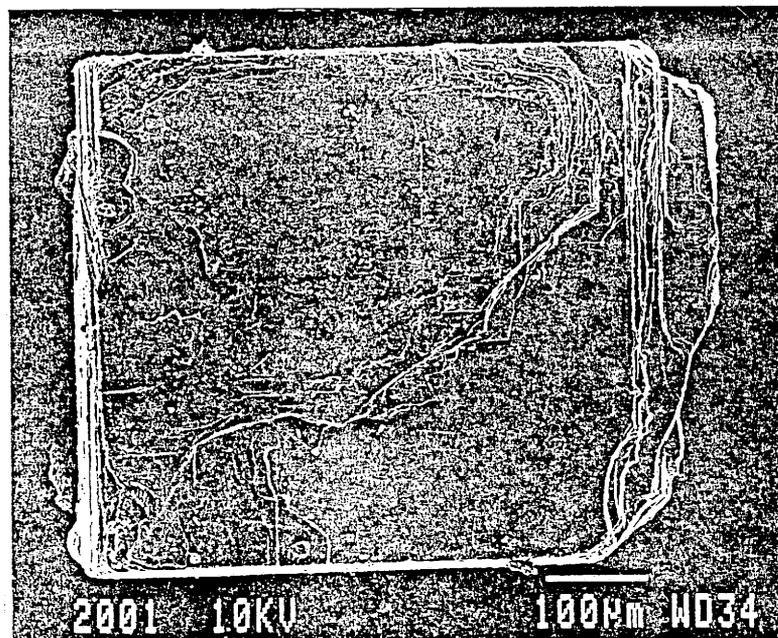
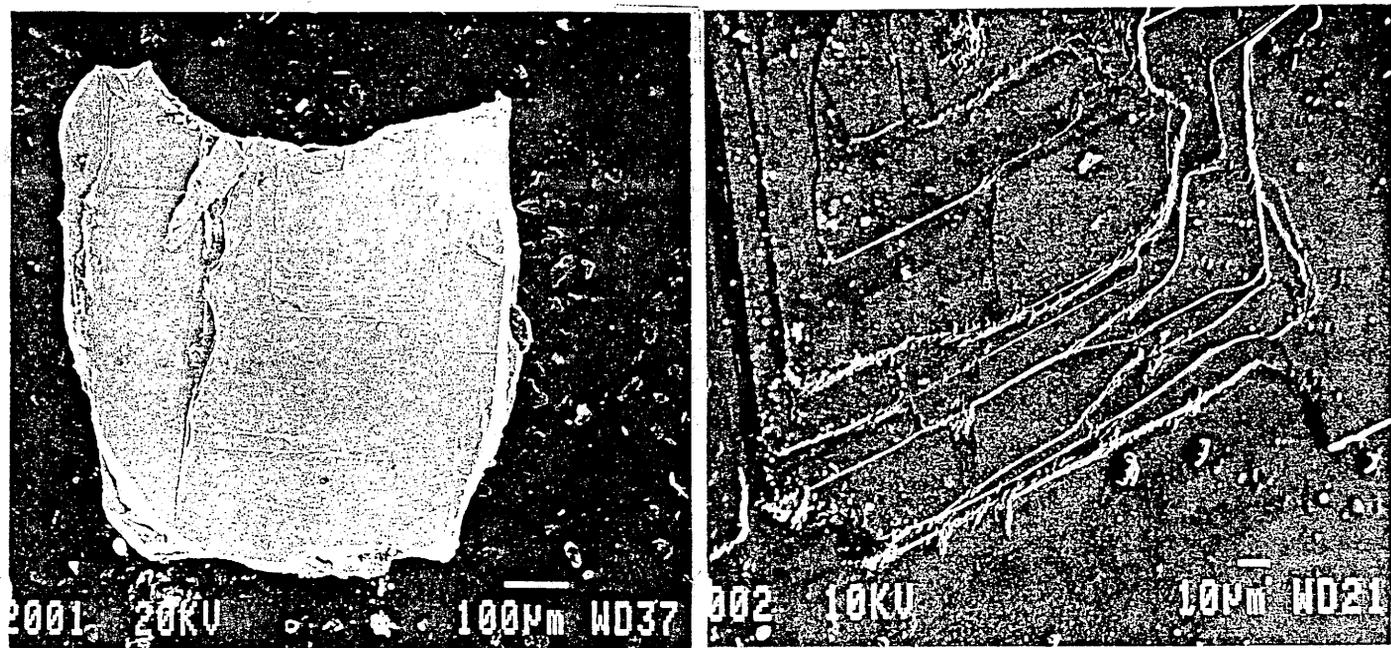


Figure 31: Photographies par microscopie à balayage d'un cristal composé des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$.

- a. Vue de l'épaisseur du cristal, montrant son aspect feuilleté.
- b. Visualisation des feuillets sur la face (001) du cristal.
- c. cristal à plat (face (001)).



a.

b.

c.

d.

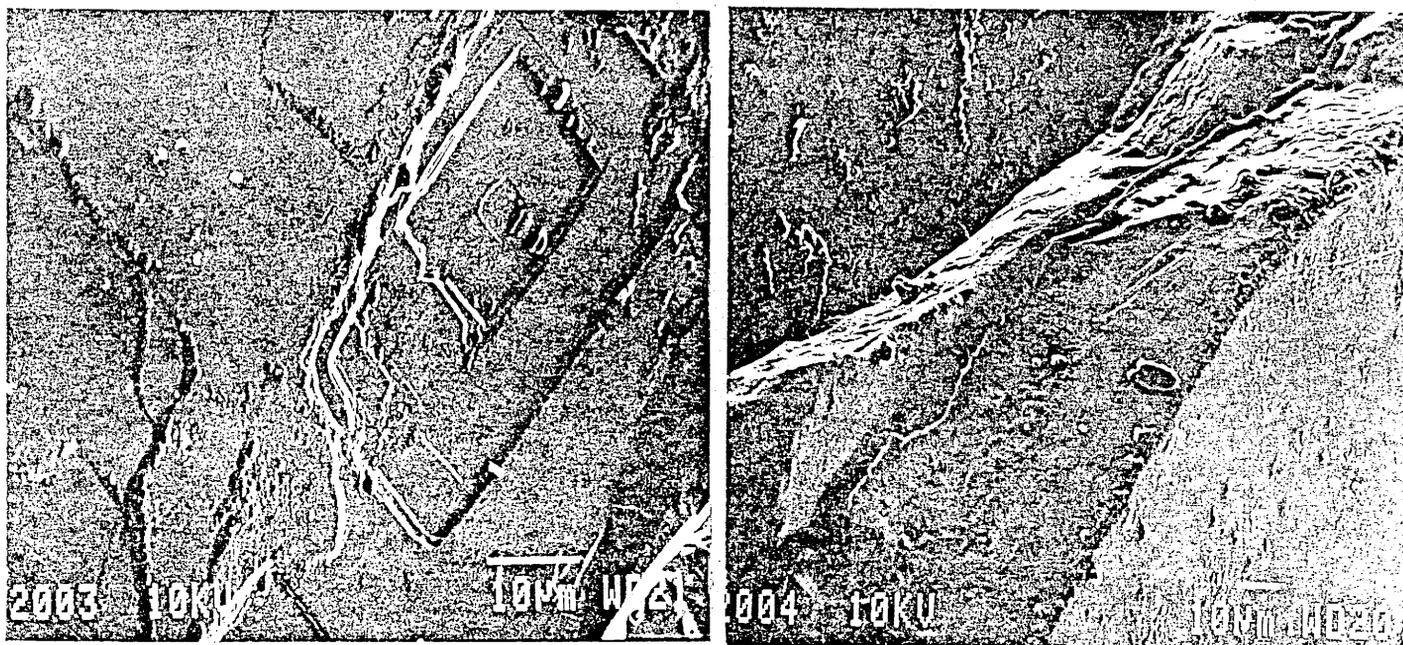
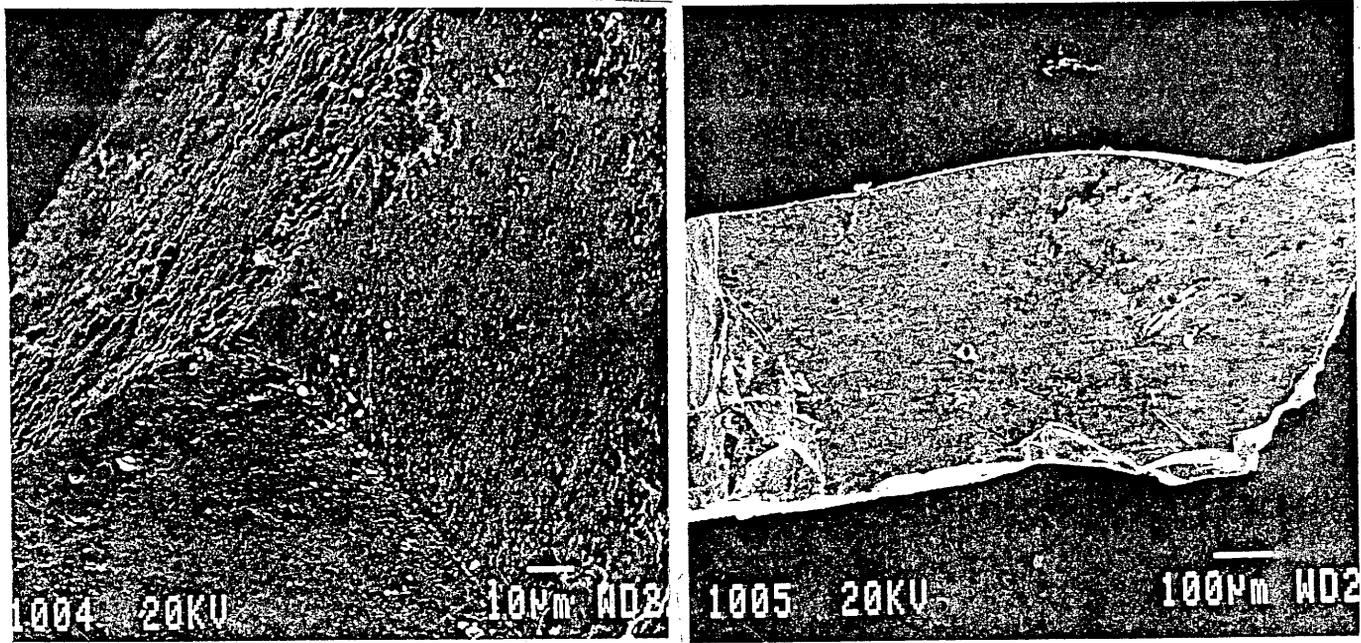


Figure 32: Photographies par microscopie à balayage d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$.

- a. Cristal à plat (face (001)).
- b et c. Détails du cristal: marches de croissances.
- d. Epaisseur du cristal: on distingue deux plaquettes accolées par une fine couche de flux de croissance.



a.

b.

c.

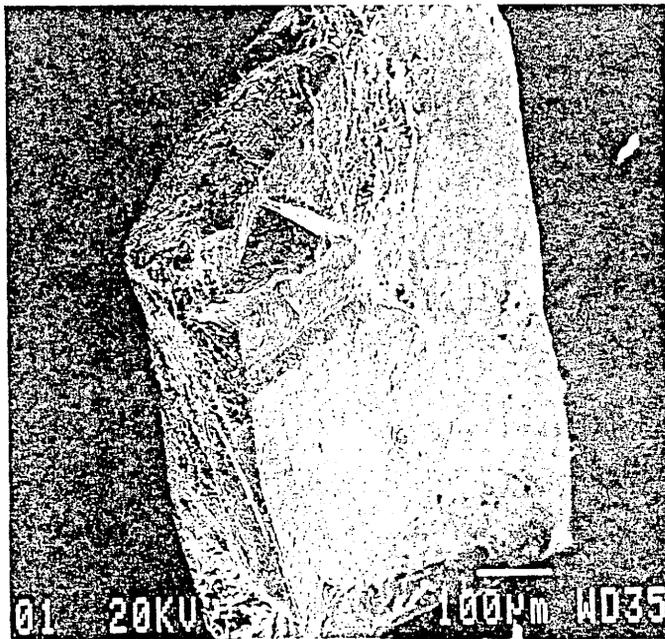


Figure 33: Photographies par microscopie à balayage de cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ après un traitement thermique (24h à 475°c sous O_2).

Cette étude montre la complexité des paramètres régissant la croissance cristalline. Deux types de cristaux sont décelés. Les uns sont composés d'une multitude de feuillets, les autres constitués d'un seul bloc dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de micromètres. Ces derniers peuvent être assemblés entre eux par un mécanisme d'épitaxie ou par du flux de croissance. Un premier tri des cristaux par microscopie à balayage ou microscopie optique s'impose avant la détermination des propriétés physiques.

III.3.2. Microscopie électronique par transmission (HREM).

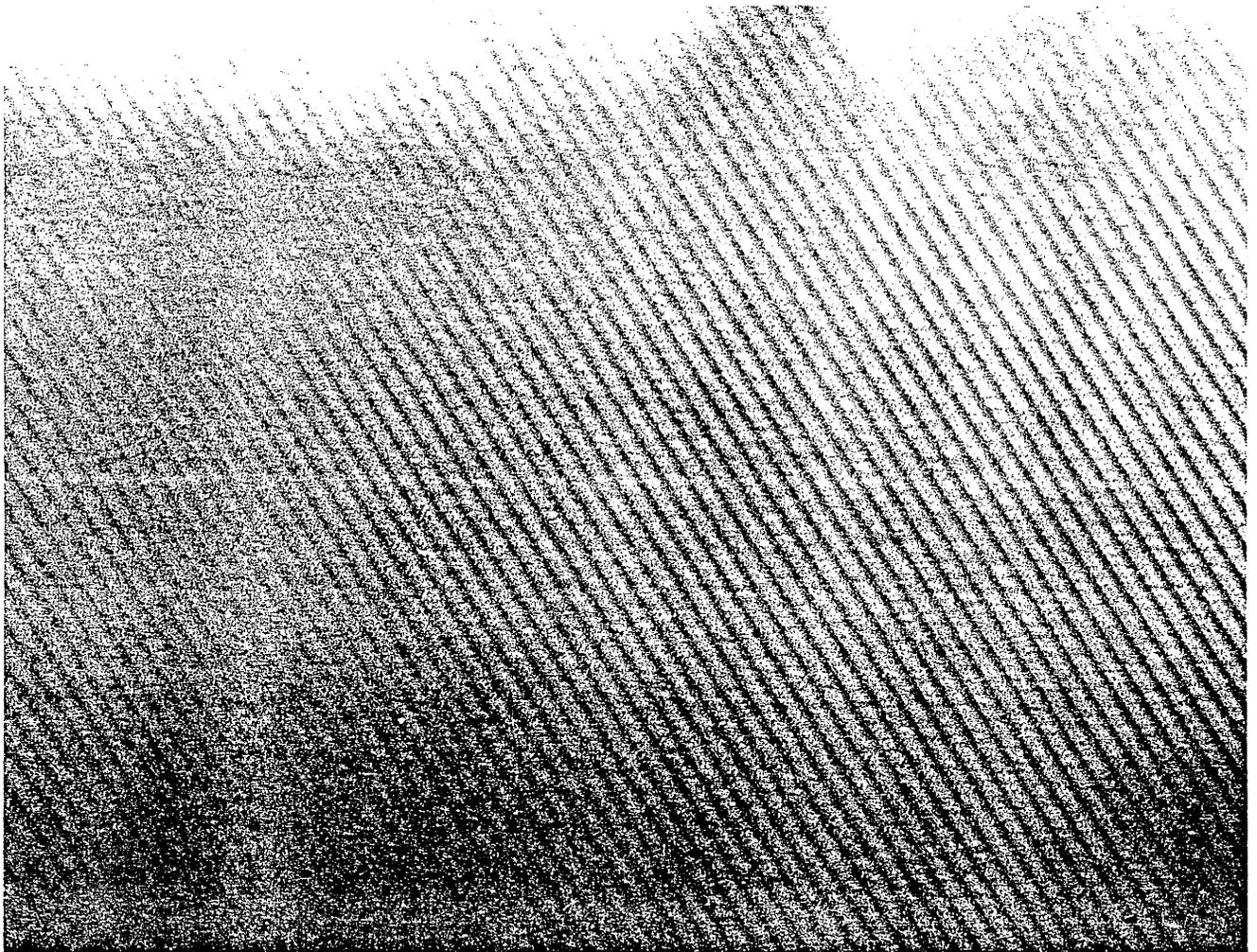
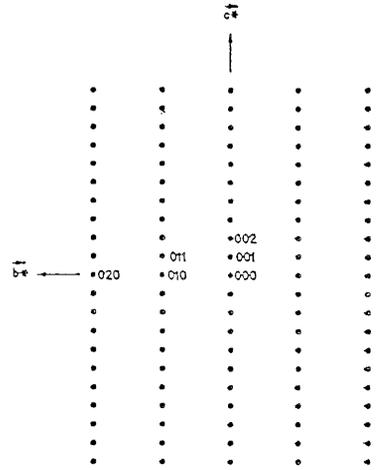
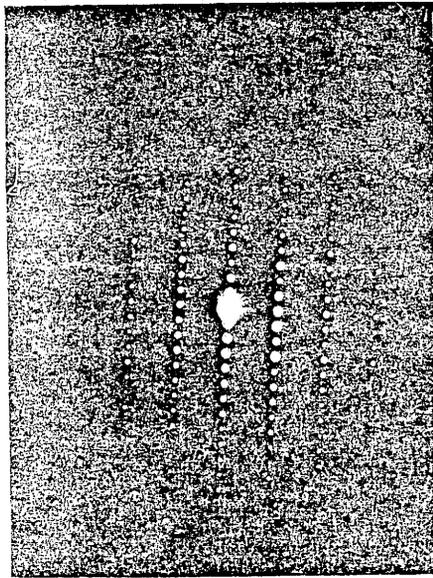
Si la microscopie électronique à balayage révèle des défauts à l'échelle du micron, la microscopie électronique haute résolution permet la mise en évidence de défauts à une échelle plus réduite de quelques angströms . Les structures des phases du thallium (cf chapitre I) sont constituées de couches de type perovskite et de type NaCl, perpendiculaires à l'axe \bar{c} . Il a été observé par de nombreux auteurs [15,30,34,36,48,49,51,52] des défauts d'empilement ou d'intercroissance dans la séquence des couches perovskites et des couches TiO. Ainsi il a été mis en évidence dans un même échantillon des séquences variables de couches perovskite, associées tantôt à 1 couche TiO, tantôt à 2 couches TiO et exceptionnellement à 3 couches TiO [51]. De telles séquences peuvent être ordonnées, Amelinckx et al [51] signalent l'existence de séquences dont la période peut atteindre 100nm. Cependant elles sont, en règle générale, désordonnées.

Raveau et al [36] ont montré à partir de nombreuses analyses que pour les faibles valeurs du nombre n de couches perovskite, les intercroissances observées correspondent à des valeurs $n+1$ ou $n-1$. Par contre pour des valeurs plus élevées de n , $n=4$ par exemple, des intercroissances avec 7 et 5 couches perovskite sont couramment constatées

[30,36]. De tels défauts ont une répercussion sur la composition chimique globale du matériau ainsi que sur les propriétés supraconductrices car ils affectent la valence effective du cuivre au sein des couches CuO_2 . Il était donc intéressant d'effectuer une telle analyse sur les monocristaux.

L'étude de microscopie électronique par transmission a été réalisée à l'aide d'un appareillage J.E.O.L. 2000FX dont la résolution dans la configuration utilisée est de l'ordre de 3\AA . Des monocristallites de faible épaisseur sont obtenus par broyage de cristaux. De nombreux échantillons ont été regardés, nous donnons à titre d'exemple les clichés typiques obtenus sur les phases 1212, 2212 et 2223 (figures 34 à 36, clichés de diffraction électronique et images de haute résolution correspondantes). Les paramètres cristallins et les groupes d'espace déterminés à partir des clichés de diffraction électronique sont cohérents avec les résultats de diffraction X. La plupart des domaines examinés sont exempts des intercroissances signalées précédemment. Les échantillons apparaissent homogènes sur des régions de plus de 300nm selon l'axe \bar{c} , ceci aussi bien pour la phase à monocouche de Tl (1212) que pour les phases à bicouches 2212 et 2223. Une intercroissance a cependant été observée, ainsi que l'illustre le cliché de diffraction électronique de la figure 37 où apparaissent les réseaux réciproques des phases 2212 et 2223.

A partir de cette étude, on ne peut donc pas expliquer les écarts de composition chimique, révélés par EPMA dans nos échantillons par des phénomènes d'intercroissances. Toutefois l'existence de lacunes anioniques ou cationiques au sein des diverses couches, ou les éventuelles substitutions entre thallium et calcium ne sont pas prises en compte. De tels défauts se traduisent dans les images haute résolution par des variations de contraste (dans les perovskites déficitaires, les atomes d'oxygène contribuent faiblement au potentiel du cristal). Leur interprétation doit être



8,5nm

Figure 34: Cliché de diffraction électronique et image de haute résolution sur un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$. Axe de zone: a^* , paramètres cristallins: $a=3,94\text{\AA}$ $c=12,73\text{\AA}$.

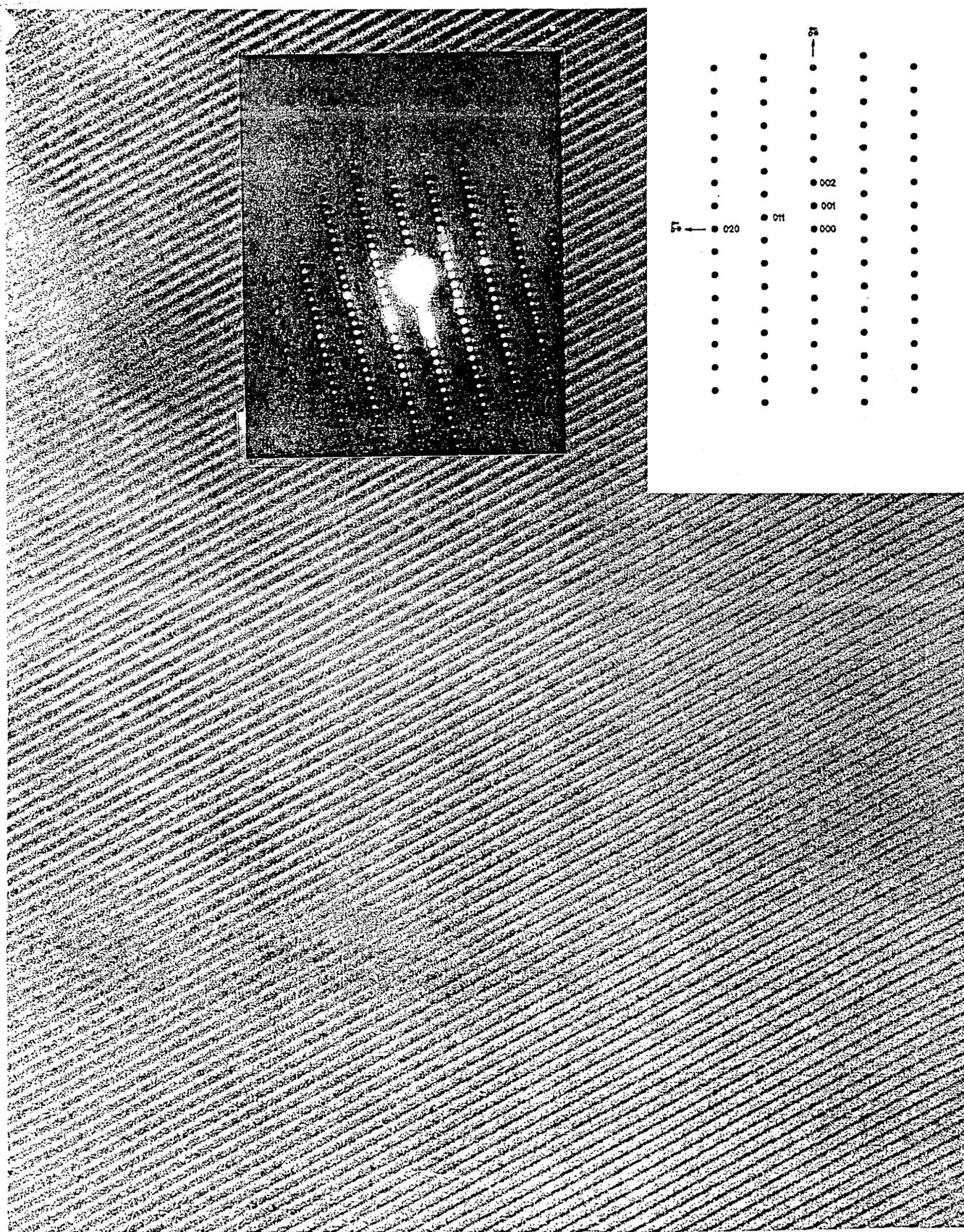


Figure 35: Cliché de diffraction électronique et image de haute résolution sur un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$. Axe de zone: a^* , paramètres cristallins: $a=3,94\text{\AA}$ $c=29,34\text{\AA}$.
page-59

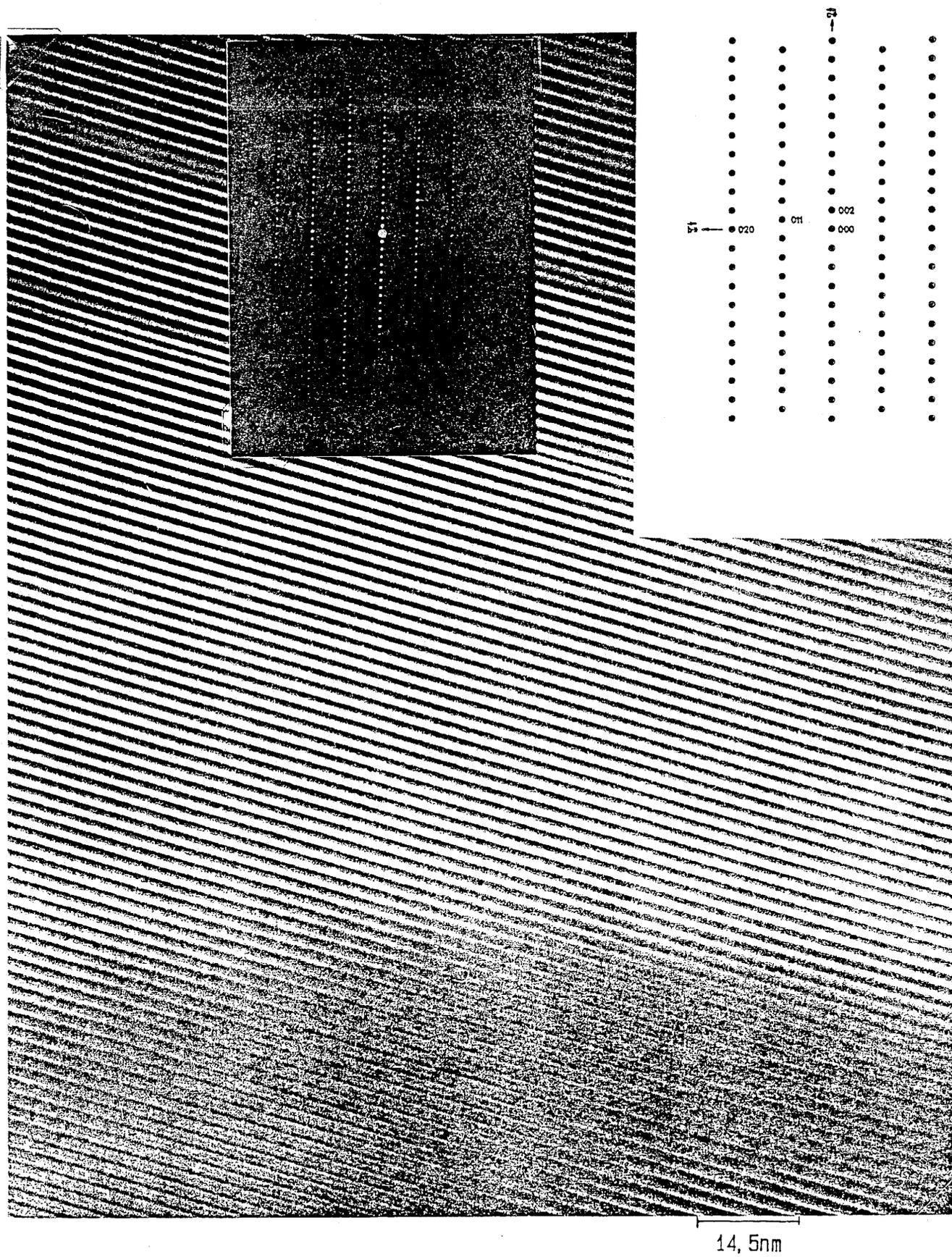


Figure 36: Cliché de diffraction électronique et image de haute résolution sur un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Axe de zone: a^* , paramètres cristallins: $a=3,92\text{\AA}$ $c=35,6\text{\AA}$.
page-60

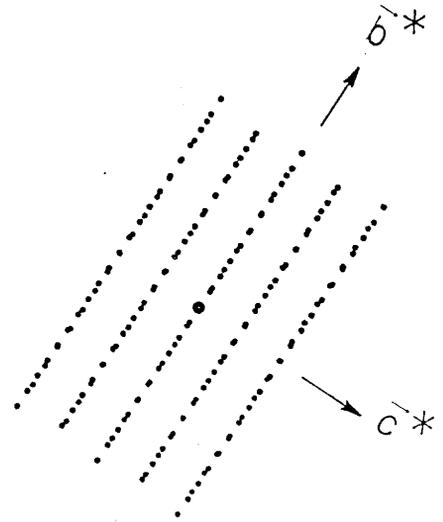
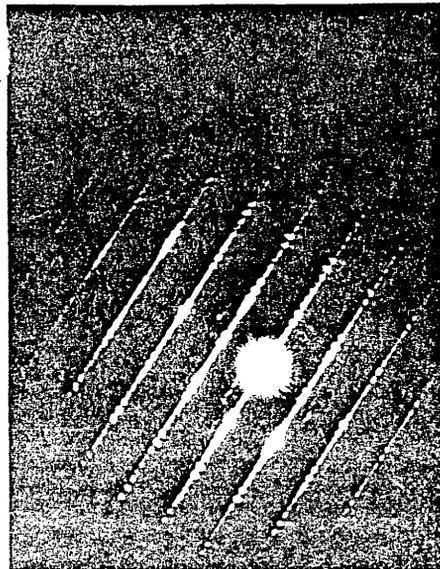


Figure 37: Cliché de diffraction électronique d'une intercroissance entre les phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Une simulation d'un tel cliché est présentée pour comparaison.

accompagnée de calculs de simulation d'images. Une étude dans ce sens est envisagée.

Les différences entre nos résultats et la plupart des résultats de la bibliographie proviennent vraisemblablement de l'histoire thermique des échantillons. Les cristaux sont obtenus à haute température et subissent un refroidissement lent de 3°/h jusqu'à 850°C, suivi d'un refroidissement de 50°/h jusqu'à la température ambiante. Ces cycles sont certainement favorables à l'établissement d'un équilibre et donc à des phases ordonnées. En revanche, la plupart des échantillons observés par les autres auteurs (poudres polycristallines obtenues avec des temps de réaction très courts et suivis de trempes ou de refroidissements rapides) n'ont pas pu atteindre l'équilibre et sont par conséquent partiellement désordonnés.

III.4 Analyse par micro-spectrométrie Raman

Une étude Raman sur cristal a été effectuée en collaboration avec P.V.Huong du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux.

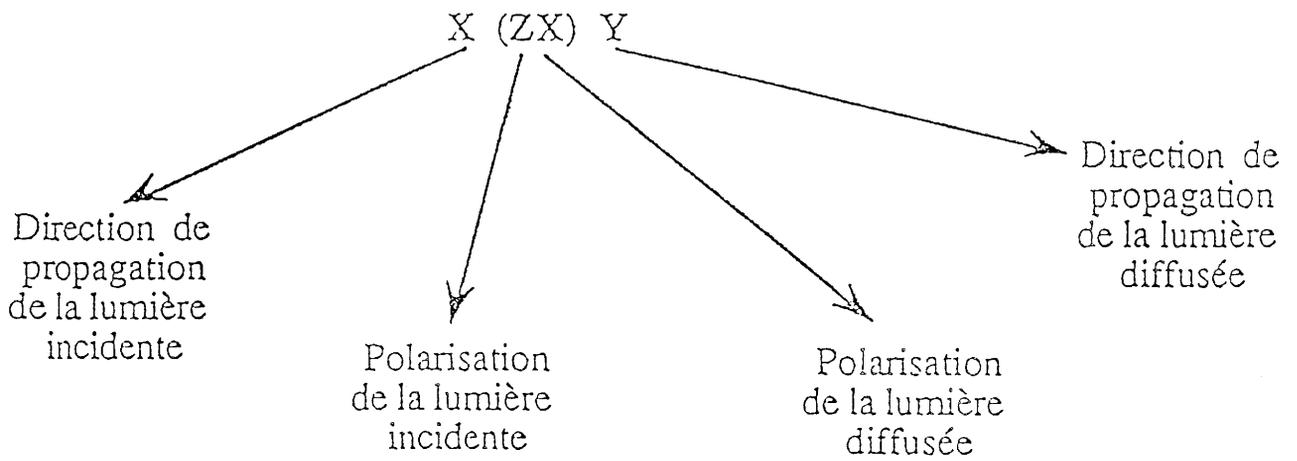
La spectroscopie Raman est une méthode analytique non destructive, applicable à l'étude des molécules ou groupes d'atomes quel que soit leur état physique, à toute température et à toute pression. Pour un matériau solide, cette technique permet son identification à travers les vibrations caractéristiques de ses groupes fonctionnels ou leurs oscillations collectives (phonons).

Le dénombrement des vibrations actives en Raman, tout comme celles actives en absorption infra-rouge conduit donc à l'établissement de corrélations directes entre spectre et structure. La fréquence, l'intensité et la forme des bandes qui sont associées à ces vibrations renseignent sur la nature, la localisation et la force d'interaction (liaisons) des atomes du matériau.

Dans certains cas, lorsque l'interaction électron-phonon est importante, non seulement le spectre de phonons est observé, mais le spectre de diffusion bi- ou multiphonons peut aussi apparaître. Les données expérimentales peuvent donc fournir des éléments utiles à la compréhension des mécanismes mis en jeu, dans notre cas ceux de la supraconductivité.

Pour des échantillons orientés tels que les monocristaux, le spectre Raman dépend des axes du cristal, lesquels coïncident ou non avec la direction de propagation ou de polarisation de la lumière incidente et diffusée. Une configuration de diffusion sur un cristal est généralement représentée par la notation de Porto (figure 38).

La spectrométrie Raman est communément appliquée à des échantillons de taille supérieure à 1mm. Dans le cas d'échantillons plus



X(ZX)Y

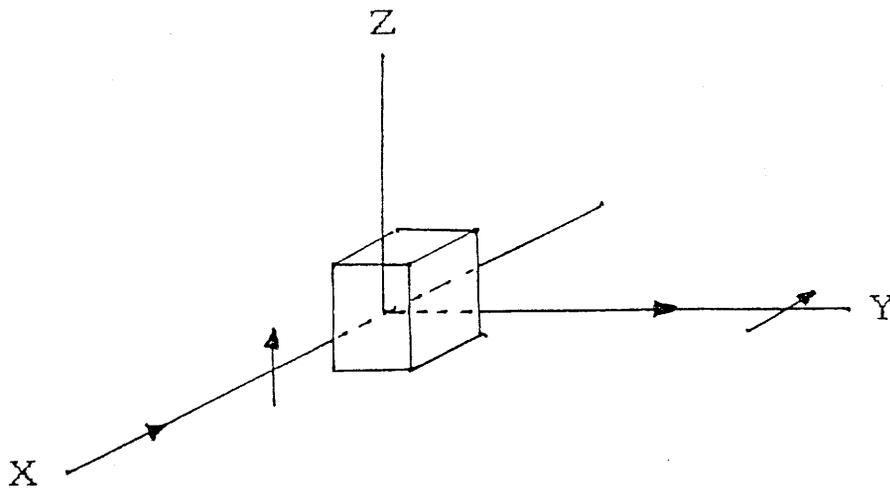


Figure 38: Notation de Porto des directions de propagation et de polarisation de la lumière.

petits, on a recours à la technique micro-Raman associant un spectromètre Raman à un microscope optique.

III.4.1 Techniques expérimentales

Les spectres ont été enregistrés dans un domaine de fréquences compris entre 50cm^{-1} et 700cm^{-1} sur un spectromètre Dilor (modèle Omars 89) (figure 39) fonctionnant aussi bien en diffusion Raman normale qu'en micro-Raman. Dans ce dernier cas, le spectromètre est couplé à un microscope optique de résolution spatiale $1\mu\text{m}^2$. La détection multicanale est assurée par une barette de diodes. Le laser est un modèle Spectra-Physics 164 à Argon ionisé. Les phases étudiées sont très absorbantes et peuvent être dégradées par l'impact du faisceau laser; c'est pourquoi nous avons limité sa puissance à 40mW. Tous les spectres ont été enregistrés à 300K avec une longueur d'onde excitatrice $\lambda=514,5\text{nm}$.

Afin de lever toute ambiguïté sur les attributions des raies de vibrations, les spectres Raman des impuretés et phases parasites éventuelles (CuO , $\text{Tl}_{0.05}\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$, BaCO_3 , BaCuO_2) ont été enregistrés au préalable (figures 40 et 41).

III.4.2. Résultats expérimentaux

Les spectres Raman caractéristiques de chaque type de cristaux obtenus sont présentés aux figures 42 à 46.

A partir de l'analyse de ces spectres, un certain nombre de remarques peuvent être énoncées:

-l'orientation de la direction de polarisation du faisceau laser selon l'axe x ou l'axe y d'un cristal ne modifie pas le spectre Raman, ce qui est cohérent avec la symétrie quadratique attendue des phases étudiées.

-Les composés à bicouche de thallium ($m=2$) se différencient aisément de ceux à monocouche ($m=1$) dans le domaine des hautes fréquences. En effet les bicouches présentent un doublet intense en

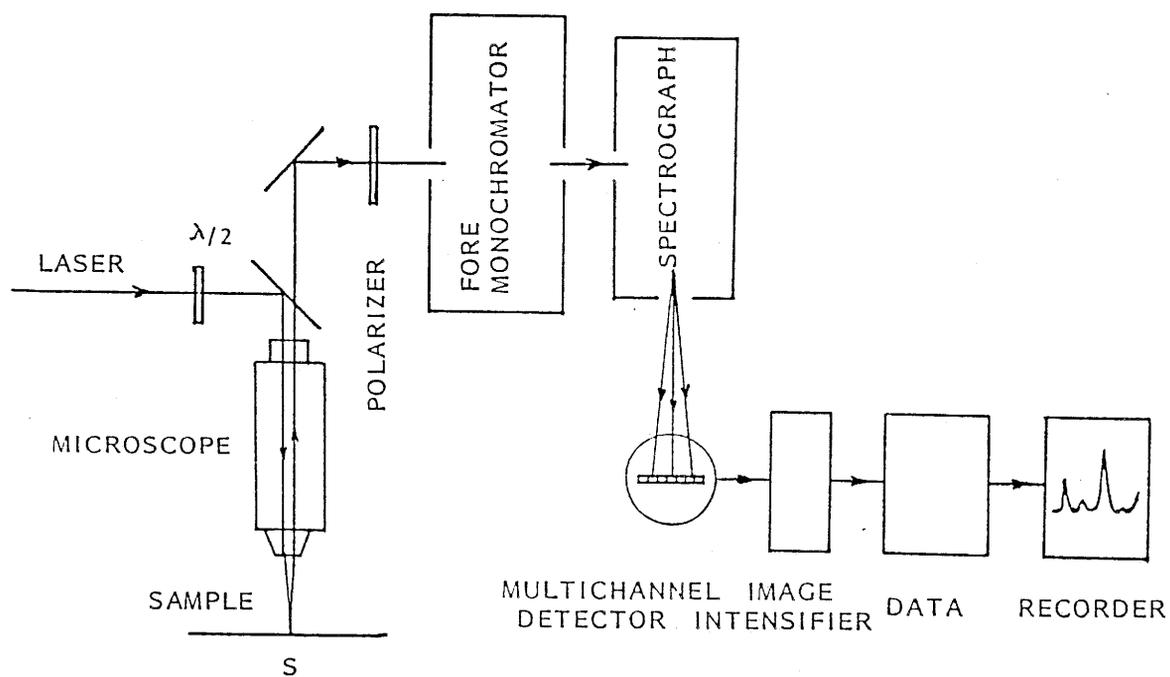


Figure 39: Représentation schématique du montage de micro-Raman.

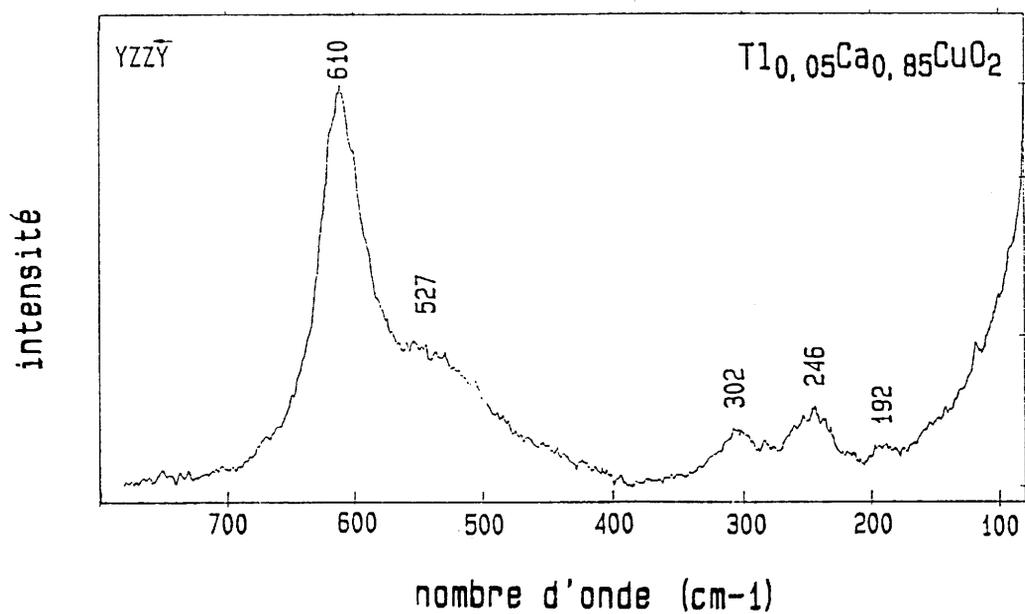
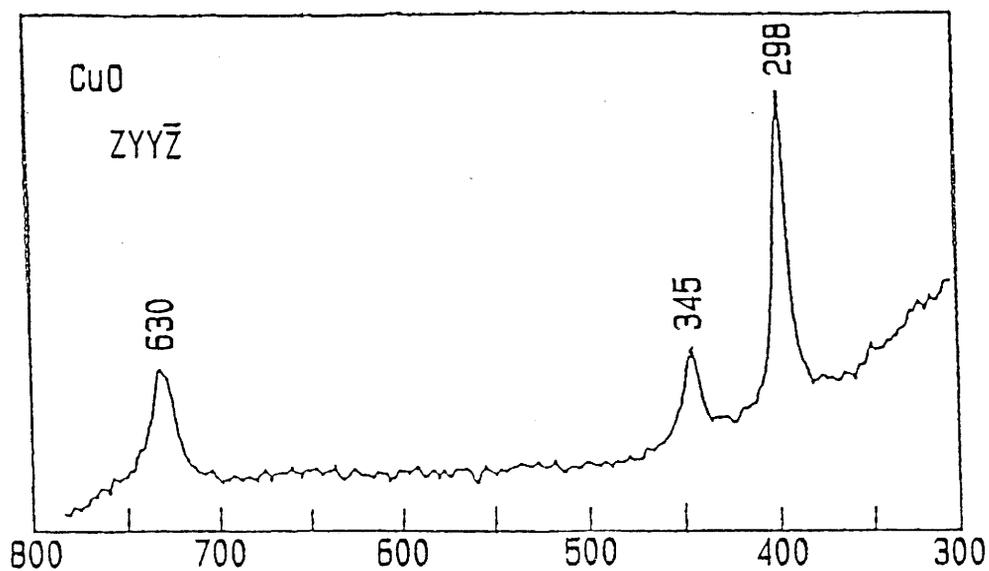


Figure 40: Spectre Raman de monocristaux de CuO et Tl_{0.05}Ca_{0.85}CuO₂.

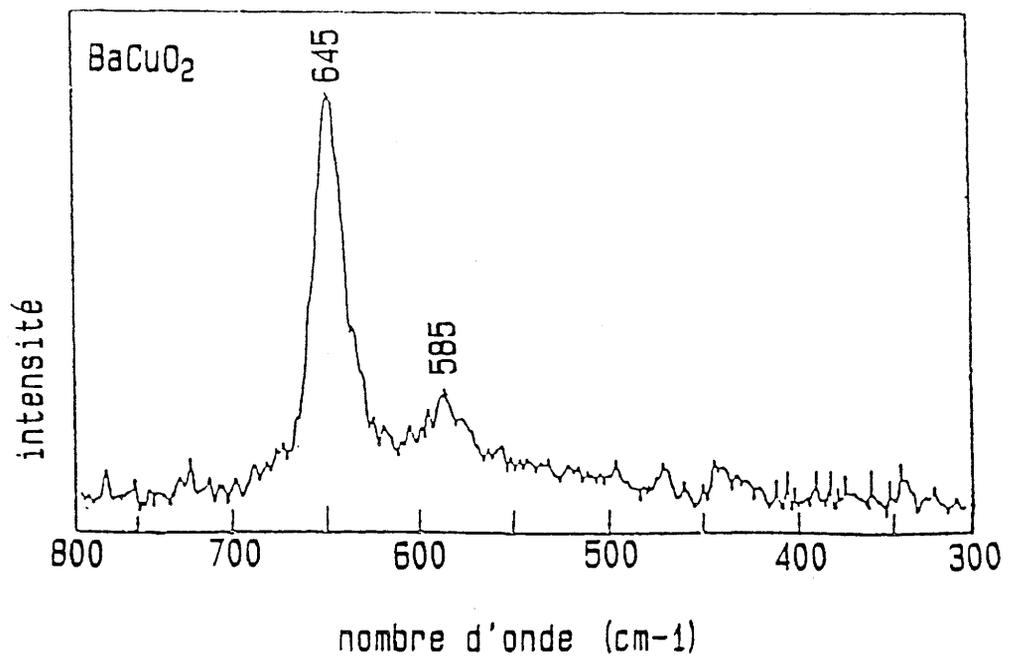
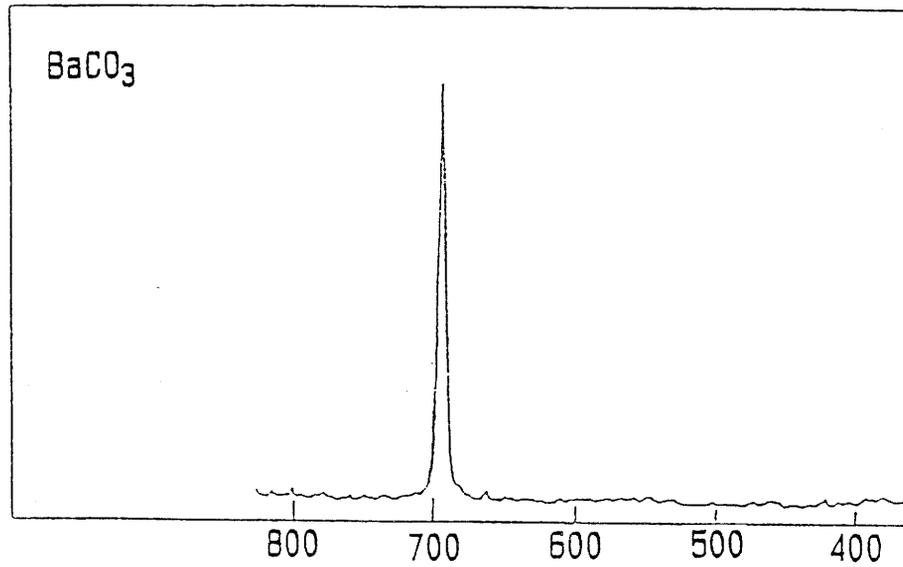


Figure 41: Spectres Raman d'échantillons polycristallins de BaCO_3 et BaCuO_2 .

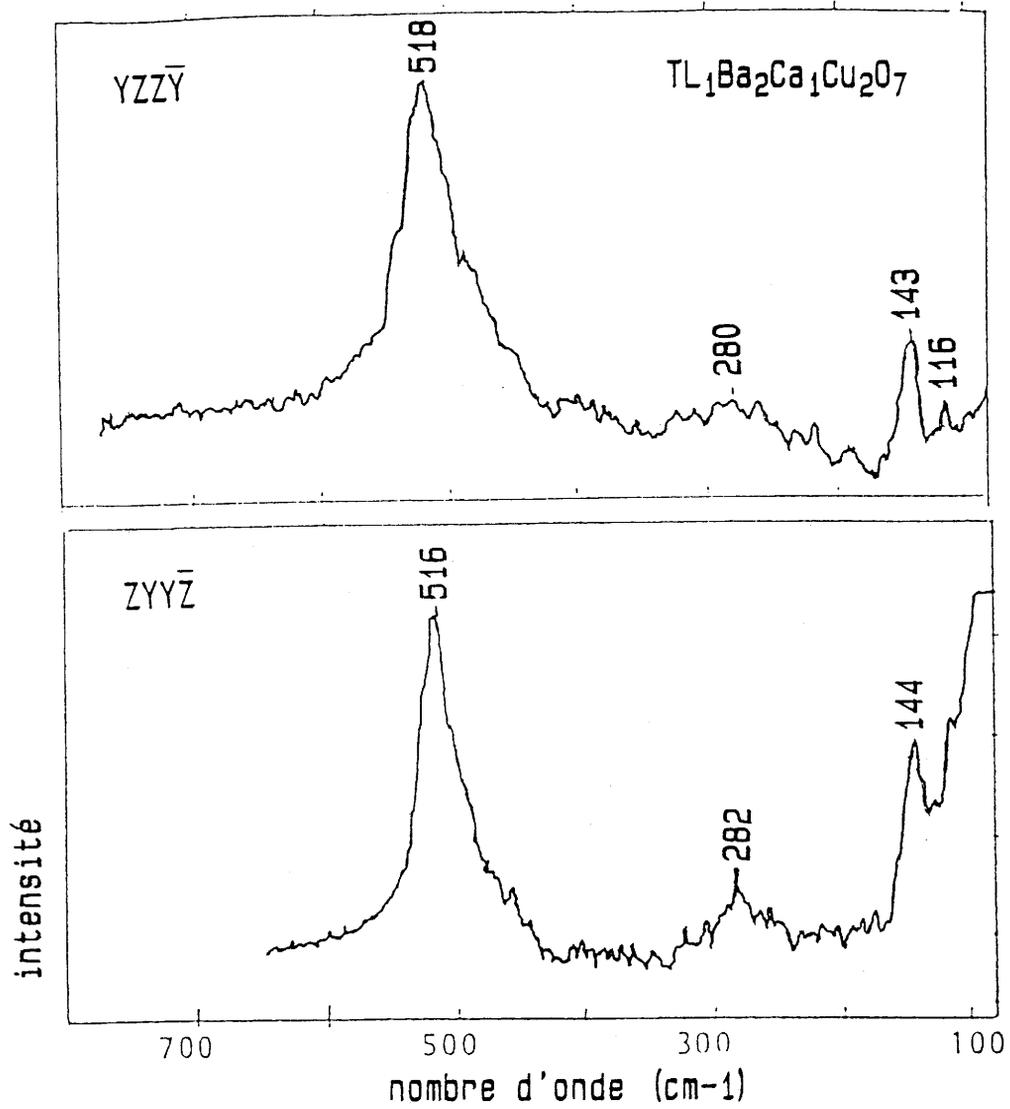


Figure 42: Spectre Raman d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$.

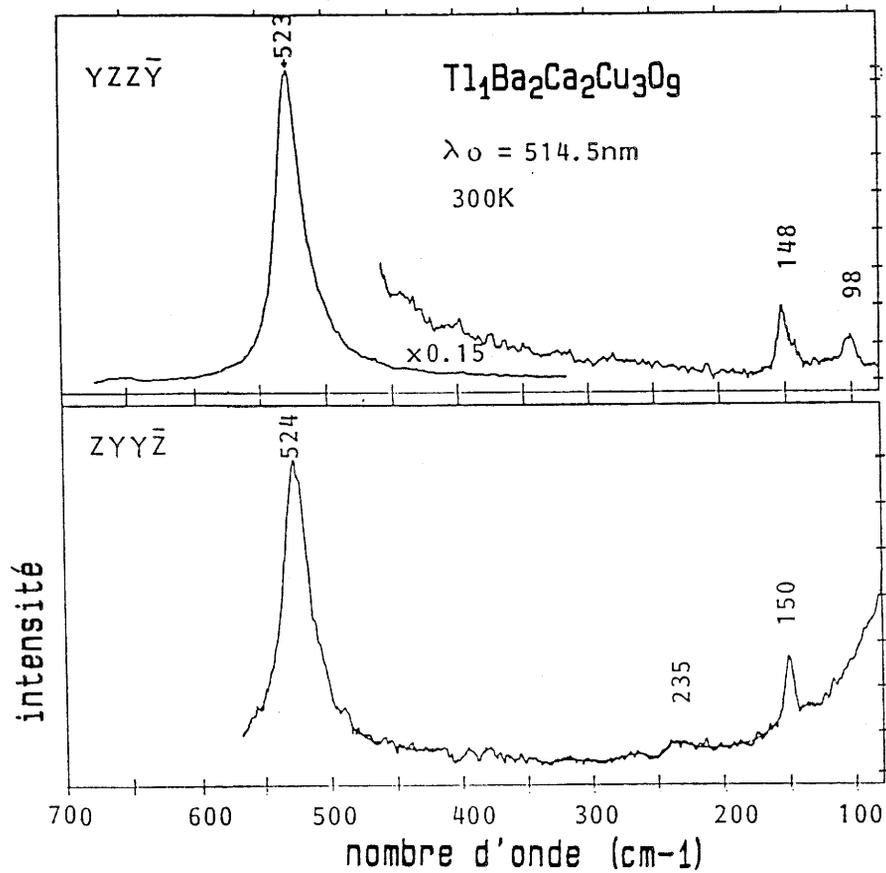


Figure 43: Spectre Raman d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$.

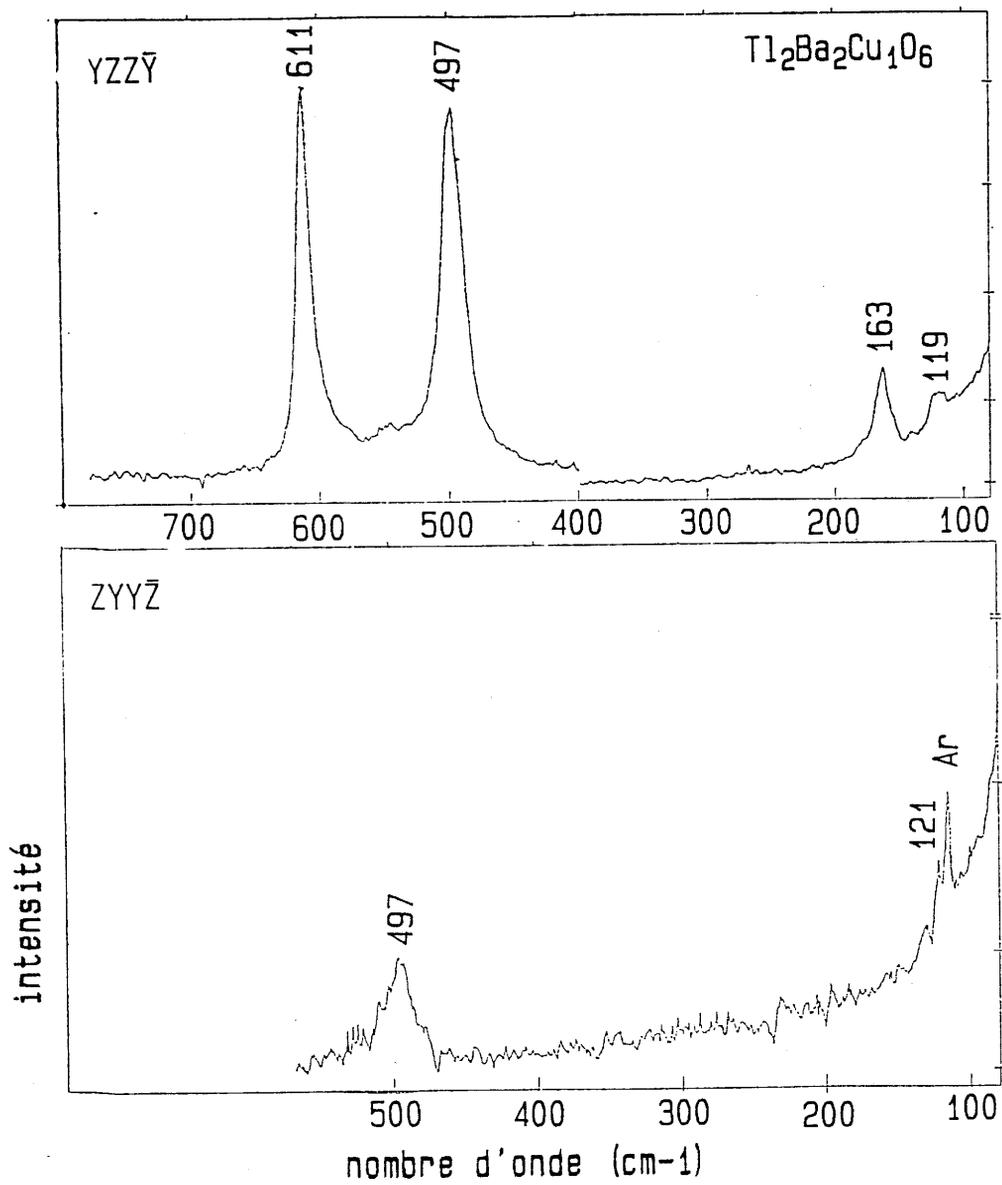


Figure 44: Spectre Raman d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$.

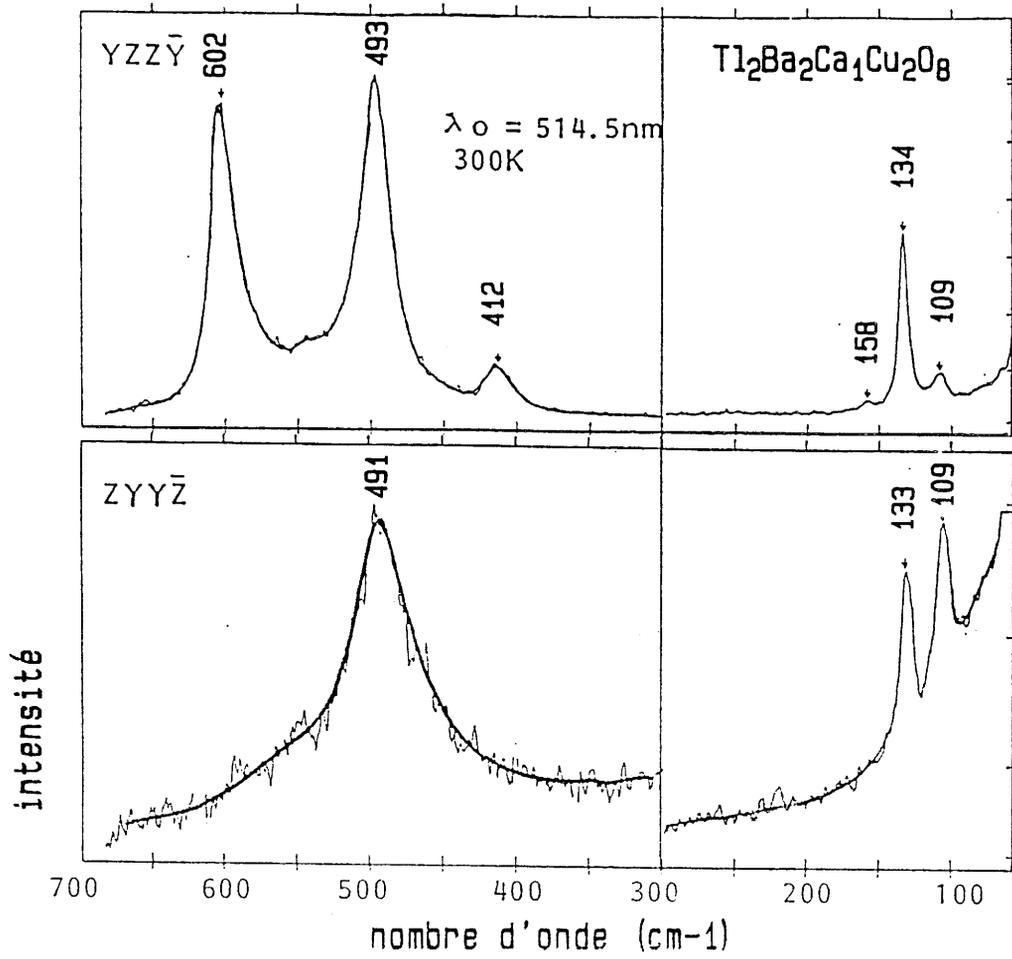


Figure 45: Spectre Raman d'un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$

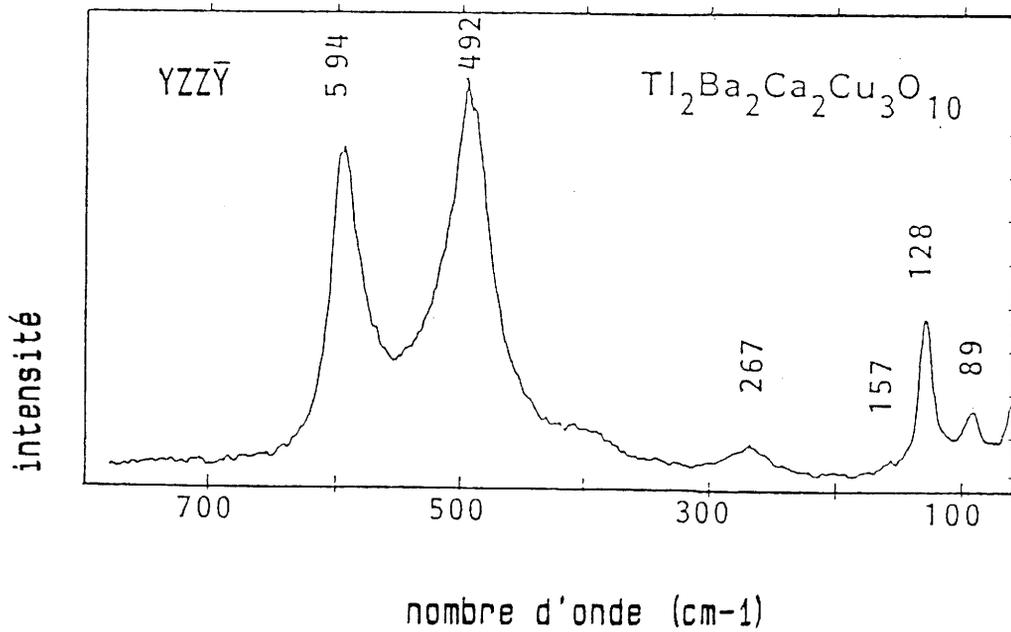


Figure 46: Spectre Raman d'un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

polarisation ZZ, vers 500cm^{-1} et 600cm^{-1} , alors qu'une bande intense unique apparaît pour les monocouches vers 520cm^{-1} . De même une bande relativement intense vers $145\text{-}150\text{cm}^{-1}$ est significative des phases monocouches, les bicouches ne présentant pas de bandes dans ce domaine de fréquences.

-Une grande anisotropie apparaît selon la polarisation envisagée et ceci essentiellement pour la famille à deux couches de thallium: en polarisation ZZ, on observe un doublet intense dans le domaine $500\text{-}600\text{cm}^{-1}$ comme nous l'avons précédemment signalé, alors qu'en polarisation YY ne subsiste que la bande de plus faible fréquence (figures 44 à 46).

-A l'intérieur de chaque famille, chaque phase présente un spectre Raman propre. A titre d'exemple, la comparaison des figures 45 et 46 relatives aux phases 2223 et 2212, montre un déplacement en fréquence du doublet intense ainsi que des bandes situées vers 100cm^{-1} et 130cm^{-1} ; Dans le domaine de basses fréquences, la bande à 267cm^{-1} est spécifique de la phase 2223.

-Par contre, pour des cristaux appartenant au même type structural mais présentant des différences du point de vue de la composition chimique (cf paragraphe analyse chimique III.2) les vibrations Raman se produisent aux mêmes fréquences avec des intensités relatives similaires, à la précision des mesures près.

III.4.3. Attribution des spectres Raman

Toutes les phases $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ appartiennent à deux groupes spatiaux $P4/mmm$ (D^1_{4h}) pour les monocouches de thallium et $I4/mmm$ (D^{17}_{4h}) pour les bicouches, qui partagent le même groupe ponctuel de symétrie D_{4h} . Ce groupe de symétrie est caractérisé par un centre d'inversion, et en conséquence les phonons au centre de la zone de

Brillouin ne sont pas actifs à la fois en Raman et en infrarouge; le tableau 49 (voir aussi les figures 47 et 48) présente le dénombrement des modes de vibration Raman pour chacune des phases du système Tl-Ba-Ca-Cu-O. Les vibrations de symétrie A_{1g} et B_{1g} impliquent des déplacements le long de l'axe c. Pour les modes de symétrie E_g , les mouvements des atomes s'accomplissent dans le plan (a,b). Ces derniers modes vraisemblablement très faibles n'ont pas été observés, ni dans nos expériences ni dans la littérature correspondante [53 à 59].

Pour chaque type de phase, les diverses bandes Raman observées sont rassemblées au tableau 50, et sont comparés aux résultats de la littérature. Nous pouvons noter une bonne correspondance entre l'ensemble des spectres expérimentaux et la littérature. Seule la présence de bandes de très faible intensité est encore sujette à controverse. Une attribution des divers modes sur la base des calculs de Burns et al [53], de Mori et al [54] (bien qu'il y ait quelques désaccords concernant certains modes), et sur la base de leurs similarités structurales entre elles et avec les composés des systèmes Bi-Sr-Ca-Cu-O et Y-Ba-Cu-O a été effectuée et figure au tableau 51. Nous y avons précisé chaque atome vibrant, avec ses proches voisins le long de l'axe \bar{c} ainsi que les autres atomes constituant son polyèdre de coordination.

Les bandes Raman de hautes fréquences sont attribuables aux atomes légers. Ainsi dans notre cas, les bandes de fréquences supérieures à 200cm^{-1} reflètent les mouvements des atomes d'oxygène.

Dans ces phases, l'oxygène pontant entre le thallium et le cuivre est fortement lié au thallium puisqu'il s'en situe à une distance courte ($\approx 2\text{\AA}$). Nous attribuons donc les bandes de plus hautes fréquences, 518cm^{-1} et 523cm^{-1} à ces oxygènes O2 et O3 pour les phases 1212 et 1223 (figure 47). De même, les doublets intenses, 497cm^{-1} et 611cm^{-1} , 493cm^{-1} et 602cm^{-1} , 492cm^{-1} et 594cm^{-1} des bicouches 2201, 2201 et 2223 sont liés aux

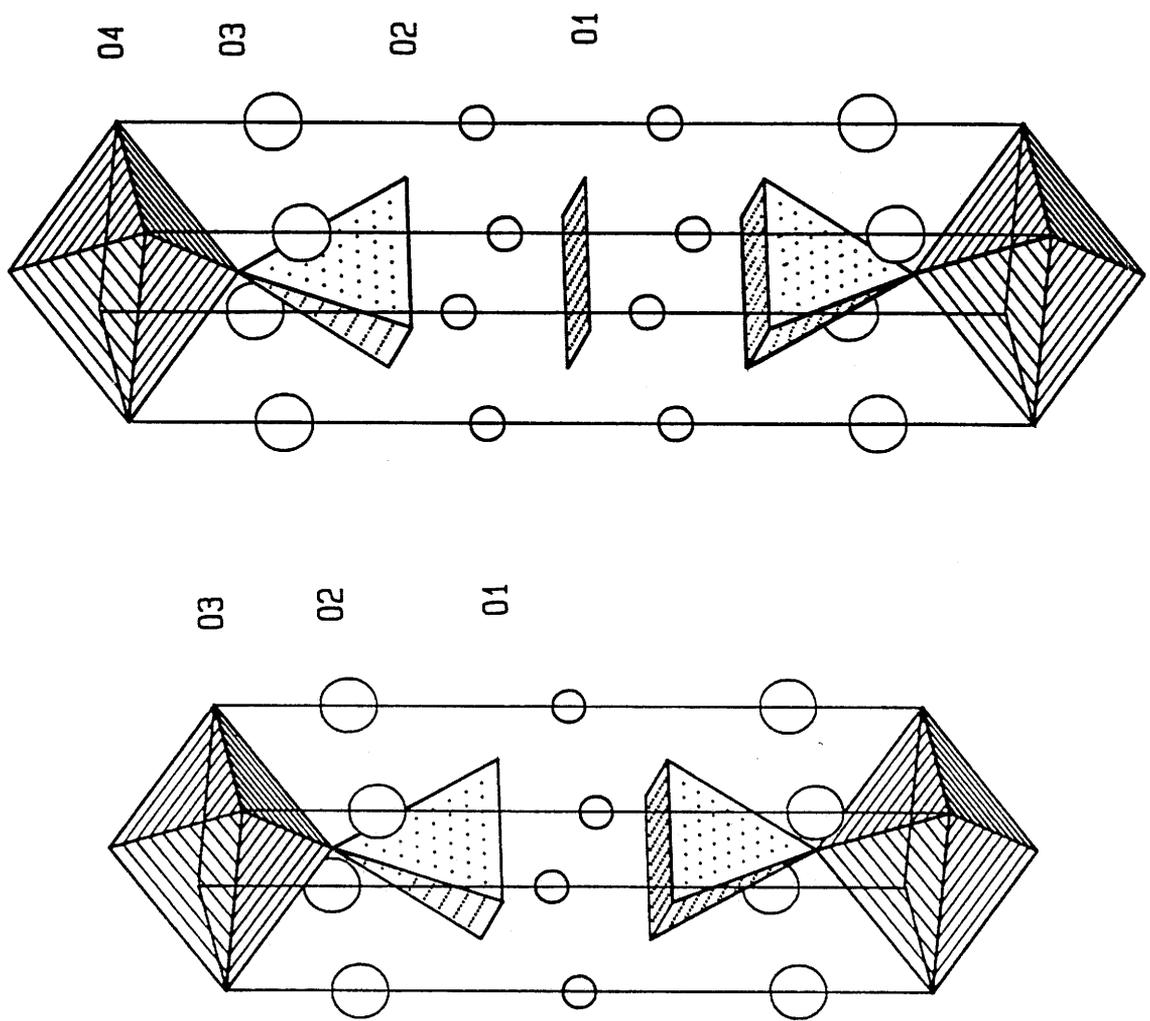


Figure 47: Différents sites de l'oxygène dans les phases $Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ avec $n=2, 3$.

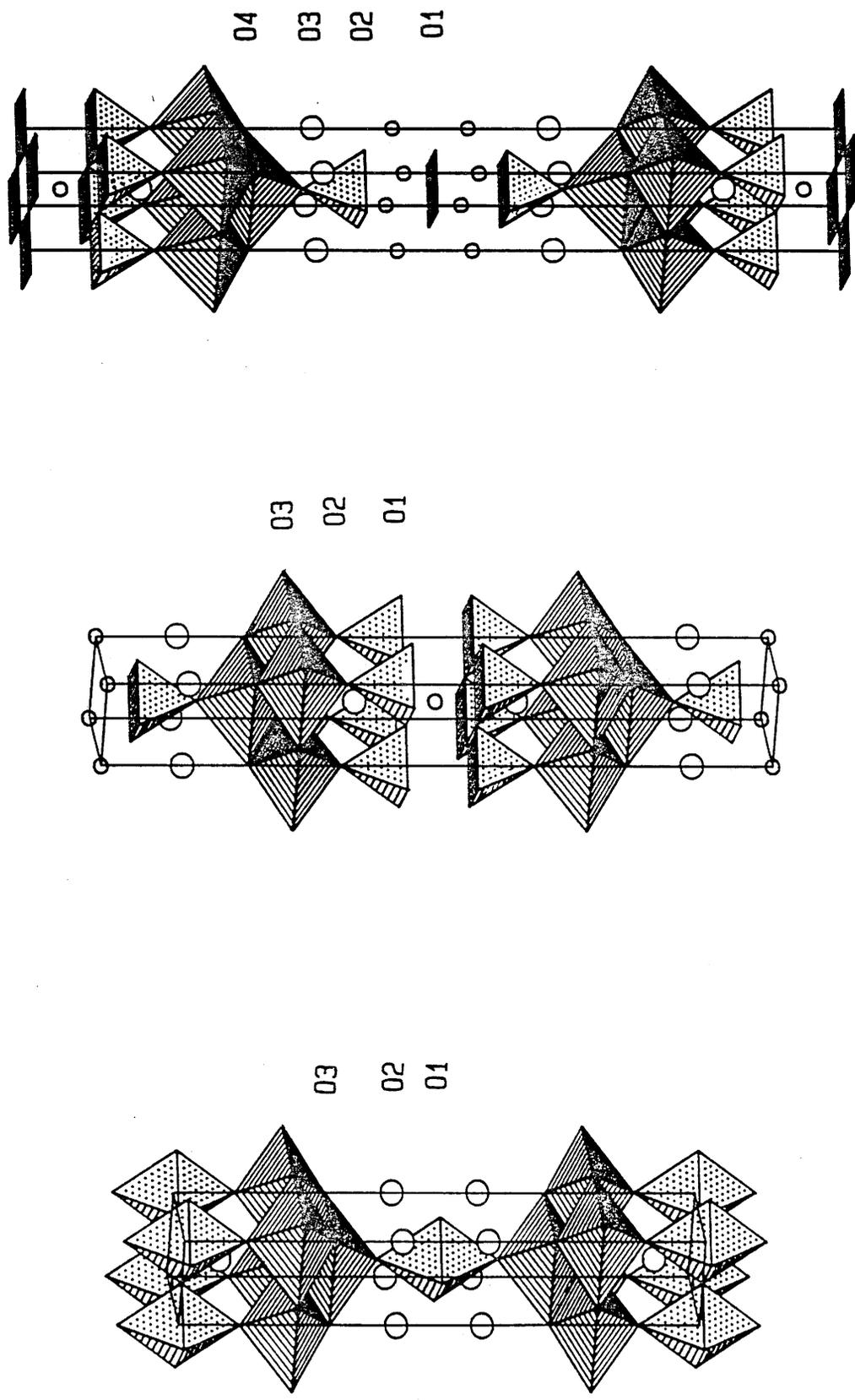


Figure 48: Différents sites de l'oxygène dans les phases $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ avec $n=1, 2, 3$.

Phase	Modes actifs en Raman	Atomes vibrant selon la symétrie						
		A _{1g}						B _{1g}
1212	4A _{1g} +B _{1g} +5E _g		Ba		Cu	01	02	01
1223	5A _{1g} +B _{1g} +6E _g	Ca	Ba		Cu2	02	03	02
2201	4A _{1g} +4E _g		Ba	Tl			02, 03	
2212	6A _{1g} +B _{1g} +7E _g		Ba	Tl	Cu	01	02, 03	01
2223	7A _{1g} +B _{1g} +8E _g	Ca	Ba	Tl	Cu2	02	03, 04	02

Tableau 49: Modes normaux de vibrations actifs en Raman et atomes pouvant vibrer selon les symétries. A_{1g} et B_{1g}

Phase	référence	Bandes Raman								
1212	ce travail	116	143	280			518			
	[58]	120	148	278		475	525			
	[56]	116	146		404		520			
1223	ce travail	98	148	235		523				
	[55]	104	152	238	260	526				
2201	ce travail	119	163	497	611					
	[56]	122	167	495	612					
2212	ce travail	109	134	158	412	493	602			
	[56]	109	132	158	410	485	600			
	[58]	108	130	158	407	494	599			
2223	ce travail	89		128	157		267		492	594
	[59]	96		132		230		410	495	595
	[55, 58]	99		133	159		270		498	601
	[57]	93	107	129		237			491	587

Tableau 50: Récapitulatif des bandes Raman des composés du système Tl-Ba-Ca-Cu-O, selon divers auteurs.

mouvements en phase et en opposition de phase des oxygènes formant le polyèdre de coordination du thallium (O2,O3 pour $n=1,2$ et O3,O4 pour $n=3$) (figure 48).

Les autres bandes de symétrie A_{1g} et de fréquences supérieures à 200cm^{-1} (280cm^{-1} , 412cm^{-1} , 267cm^{-1} dans 1212, 2212 et 2223) sont attribuées sans ambiguïté à l'oxygène formant le plan de base des pyramides de cuivre CuO_5 (O1 pour $n=2$ ($m=1,2$) et O2 pour $n=3$ ($m=1,2$)) et qui est le dernier anion susceptible de vibrer. Notons que si nous n'avons pas observé de bande Raman pour cet atome dans le composé 1223, McCarty et al [55] en signalent une de faible intensité vers 260cm^{-1} .

Les phonons de symétrie B_{1g} (282cm^{-1} , 235cm^{-1} dans 1212 et 1223) sont associés au deuxième mode de vibration de ce même oxygène. Nous n'avons pas décelé de tels phonons dans les phases 2212 et 2223.

Les bandes de plus basses fréquences sont produites par les mouvements des cations. Les calculs de Mori et al [54] montrent que les phonons de plus faibles fréquences sont attribuables au baryum. Les bandes vers 116cm^{-1} , 98cm^{-1} , 119cm^{-1} , 109cm^{-1} , 89cm^{-1} dans les phases 1212, 1223, 2201, 2212 et 2223 reflètent donc les mouvements du baryum le long de l'axe c . Ces valeurs sont par ailleurs proches de la fréquence de vibration du baryum dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (115cm^{-1}).

Une bande intense se retrouve pour les trois composés à bicouche de thallium: 163cm^{-1} , 134cm^{-1} et 128cm^{-1} pour les phases 2201, 2212 et 2223. Ces phonons ne pouvant être attribués au cuivre puisque celui-ci n'a pas de vibration active en Raman dans la phase 2201, ils doivent résulter des mouvements des atomes de thallium le long de l'axe \bar{c} .

Les bandes Raman restantes (143cm^{-1} , 148cm^{-1} , 158cm^{-1} , 157cm^{-1} dans 1212, 1223, 2212, 2223) sont attribuées au cuivre en site pyramidal.

Dans les composés à trois couches de cuivre, nous n'avons pas décelé d'autres bandes reflétant le mode de vibration du calcium. Il pourrait être

compris dans la vibration du baryum (98cm^{-1} et 89cm^{-1} dans 1223 et 2223) comme McCarty et al [55] l'ont proposé.

En première analyse, on peut observer les évolutions des divers modes en fréquence:

-déplacement vers les basses fréquences du mode de vibration attribué au baryum à mesure que le nombre de couches CuO augmente et ceci dans chaque famille (de 119cm^{-1} vers 108cm^{-1} puis 89cm^{-1} dans les bicouches, de 116cm^{-1} vers 98cm^{-1} dans les monocouches de thallium).

-déplacement vers les basses fréquences avec le nombre de couches CuO du mode attribué au thallium dans les bicouches (les vibrations du thallium ne sont pas actives dans les monocouches): de 153cm^{-1} vers 133cm^{-1} puis 128cm^{-1} .

-déplacement vers les basses fréquences de la bande relative aux vibrations des oxygènes du polyèdre de coordination du thallium (de 611cm^{-1} vers 602cm^{-1} puis 594cm^{-1}) également avec l'augmentation du nombre de couches CuO.

Ces abaissements de fréquences Raman indiquent que les atomes concernés sont moins fortement liés quand augmente le nombre de couches CuO. Toutefois, à ce stade de notre étude, il est difficile d'établir des corrélations avec les données structurales proposées par d'autres auteurs [11,16,19,22,23,25], ces dernières étant par trop imprécises notamment en ce qui concerne les positions exactes du thallium et de l'oxygène.

III.4.4. Mise en évidence d'une intercroissance par micro-spectrométrie Raman.

Ainsi que l'ont révélées les études cristallographiques, certains cristaux sont constitués de plusieurs phases supraconductrices. Le micro-Raman s'avérait une technique de choix pour la mise en évidence de tels phénomènes. En effet, il est possible de déplacer le faisceau laser

parallèlement à l'axe \bar{c} d'un cristal posé sur sa tranche, analysant ainsi toute son épaisseur avec une résolution de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

La figure 52 illustre une telle expérience. Quatre spectres A,B,C,D polarisés selon $Y(ZZ)\bar{Y}$, sont présentés et correspondent à quatre zones séparées entre elles par $2\mu\text{m}$ dans la direction c . Les deux spectres A et D correspondent respectivement aux phases pures 2212 et 2223. Les spectres B et C montrent la présence des bandes caractéristiques des deux phases limites vers 107cm^{-1} et 89cm^{-1} . Dans ces spectres, les fréquences de ces bandes sont légèrement modifiées par rapport à leurs valeurs dans les composés purs, ce qui traduit des interactions provoquées par les intercroissances. L'étendue de la zone d'intercroissance peut être évaluée entre $4\mu\text{m}$ et $6\mu\text{m}$. Une telle observation implique une modification de l'environnement du cristal au cours de la croissance.

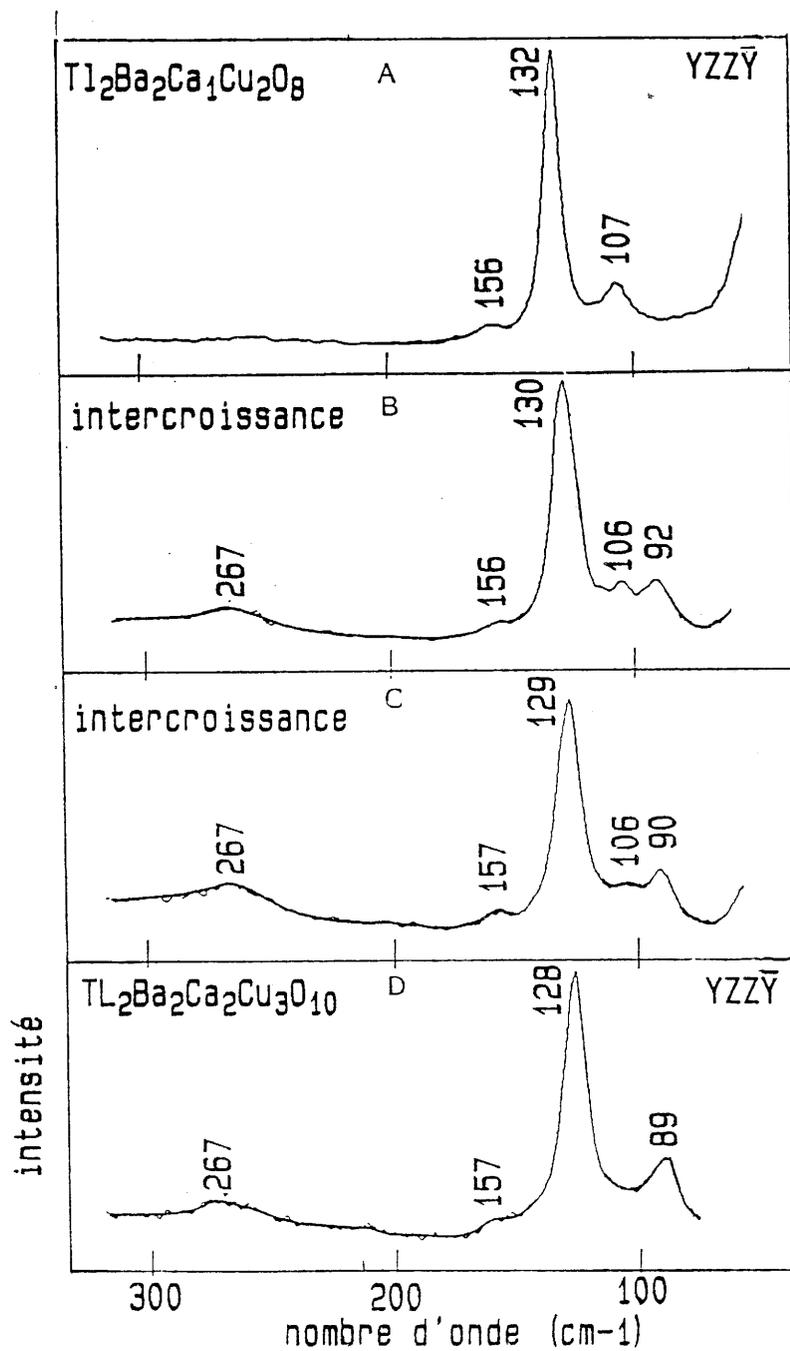


Figure 52: Spectres Raman polarisés YZZ \bar{Y} mettant en évidence une intercroissance des phases TL₂Ba₂Ca₁Cu₂O₈ et TL₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ dans un cristal.

III.5 Mesures électriques

Les températures critiques de différents cristaux ont été déterminées par mesures électriques, selon la méthode de Van Der Pauw [60,61].

III.5.1 Méthode de Van Der Pauw.

Des électrodes ponctuelles sont disposées aux quatre coins d'une face d'un échantillon de forme parallélépipédique et dont l'épaisseur l_3 peut être considérée comme négligeable devant ces deux autres dimensions l_1 et l_2 . Les distances entre les électrodes sont assimilées aux dimensions l_1 et l_2 . Un courant électrique I est imposé entre 2 contacts adjacents, la tension V entre les deux autres est mesurée. La résistivité est donnée par la relation:

$$\rho = H \times l_3 \times V / I$$

où H est une fonction des dimensions l_1 et l_2 du parallélépipède (figure 53).

Dans notre cas, la résistivité dans la direction c des phases $TlBaCaCuO$ est plus importante que celle dans les plans (a,b) . Les quatre contacts électriques étant déposés sur la même face (001) d'un cristal, les mesures reflèteront principalement la résistivité de surface.

III.5.2. Pose des contacts électriques.

En pratique, la pose des électrodes est très délicate sur des surfaces non métallisées de petites dimensions (surface inférieure à 1mm^2), et nécessite l'utilisation d'un appareillage de microsoudure par ultra-sons.

Dans un premier temps, une sonotrode (en alumine ou en acier inoxydable) préalablement plongée dans un alliage d'indium-gallium, est amenée en contact avec la face (001) d'un cristal. Dans un deuxième temps la sonotrode est simultanément excitée et retirée de l'échantillon de façon à produire une petite "queue" métallique.

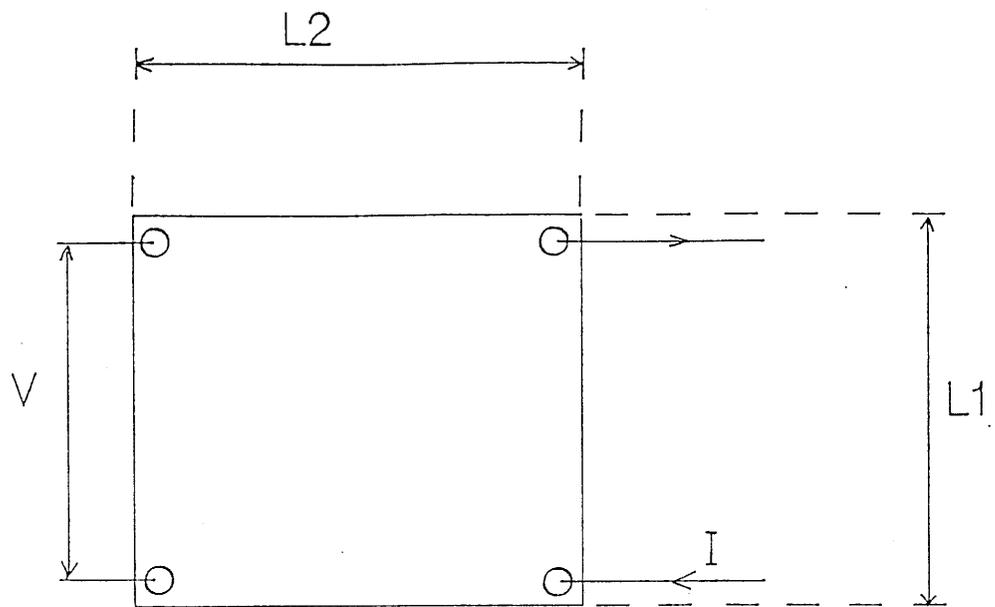


Figure 53: Méthode de Van Der Pauw: position des contacts électriques.

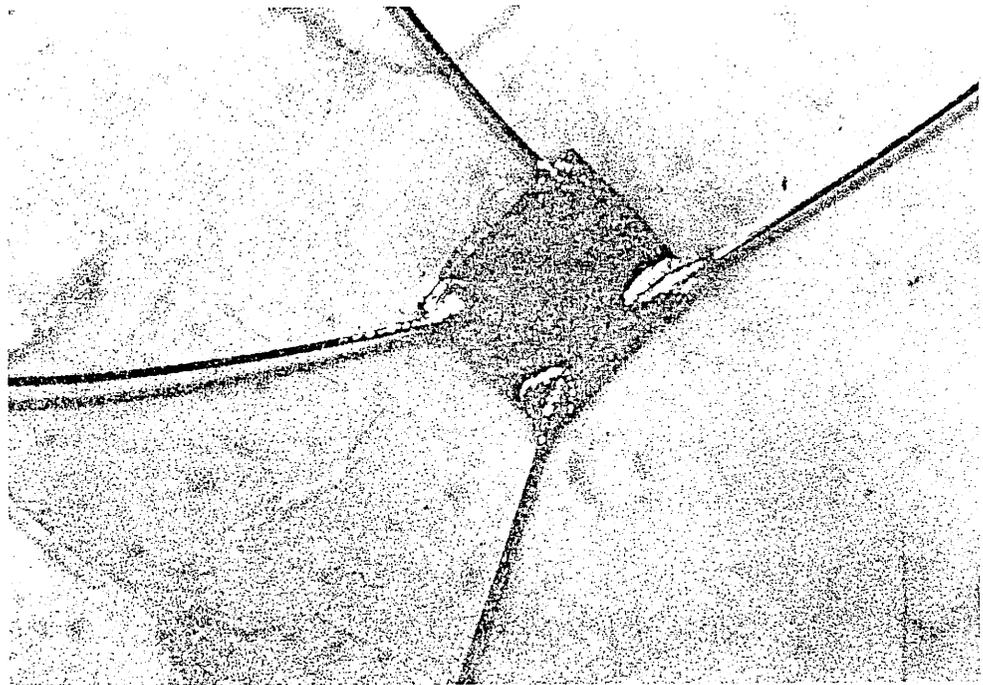


Figure 54: Contacts électriques sur un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$. Quatre fils d'or de $50\mu\text{m}$ de diamètre sont fixés aux électrodes d'indium-gallium par de la laque d'argent.

Les vibrations permettent un léger décapage mécanique de la surface du cristal et favorisent l'accrochage de la goutte d'indium-gallium. La force d'appui de la pointe sur le cristal et l'amplitude du mouvement vibratoire sont des paramètres importants: trop faibles, ils conduisent à un mauvais accrochage de l'électrode sur le cristal, trop forts à l'éclatement de ce dernier.

Les quatre électrodes sont reliées au circuit de mesures par des fils d'or de $50\mu\text{m}$ de diamètre et de la laque d'argent (figure 54).

L'aspect terne de nombreux cristaux révèle la présence d'une couche superficielle. L'altération de la surface provient de la formation de carbonate de baryum, processus favorisé par la présence de particules du flux de croissance adhérant aux cristaux. Malgré la méthode de dépose des électrodes, cette couche perturbe les contacts électriques, et conduit à des mesures bruitées.

III.5.3. Résultats expérimentaux.

Certains cristaux présentent des fissurations, induites lors de leur séparation mécanique d'avec le bain de croissance. Des mesures électriques ne peuvent évidemment pas être développées sur de tels cristaux.

La taille des contacts électriques n'est pas négligeable devant les dimensions des cristaux. Elle conduit à une erreur systématique dans la détermination absolue de la résistivité des matériaux. Pour cette raison, les résultats présentés aux figures 55 à 60 sont normalisés par rapport à la résistance mesurée à 120K.

L'examen de ces diverses courbes montrent:

- pour la plupart des cristaux un comportement métallique au dessus de T_c (figures 56 à 58).
- pour la phase 2201 (figures 55,56), le premier cristal ne présente pas de transition au dessus de 20K; en revanche le second a une

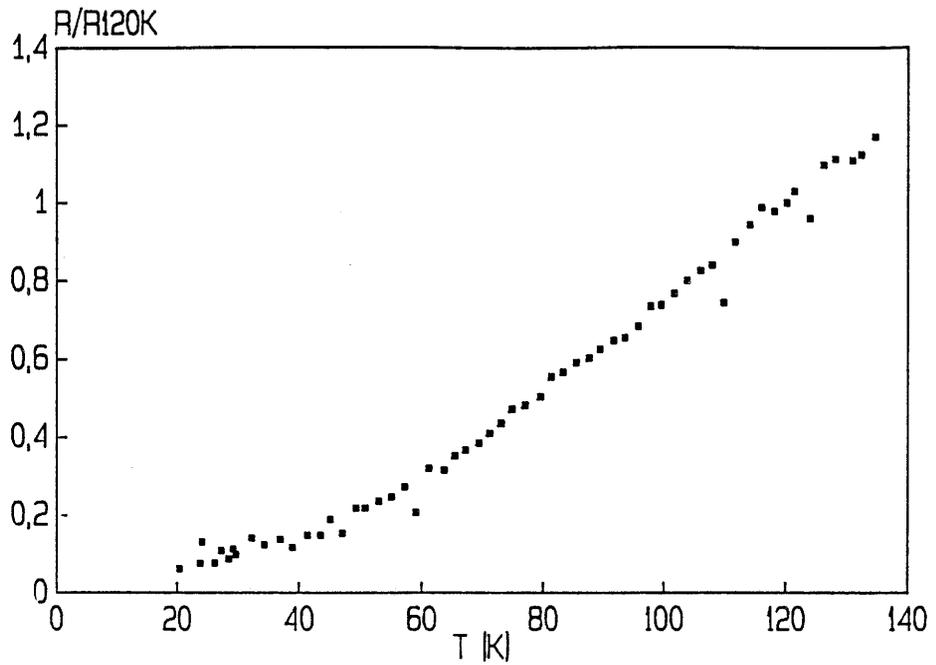


Figure 55: Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ (T146c7).

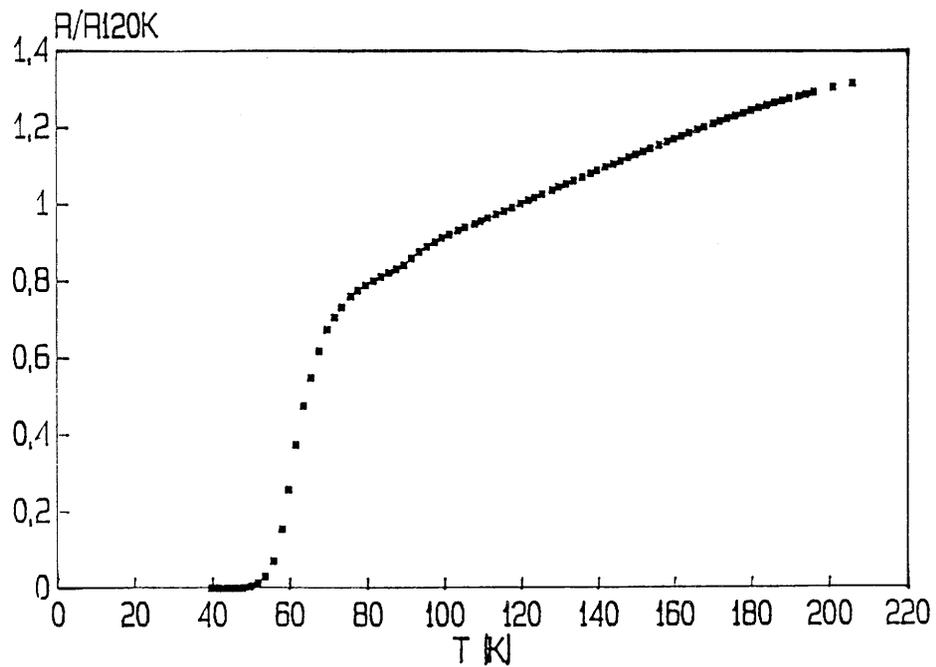


Figure 56: Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ (T140c2).

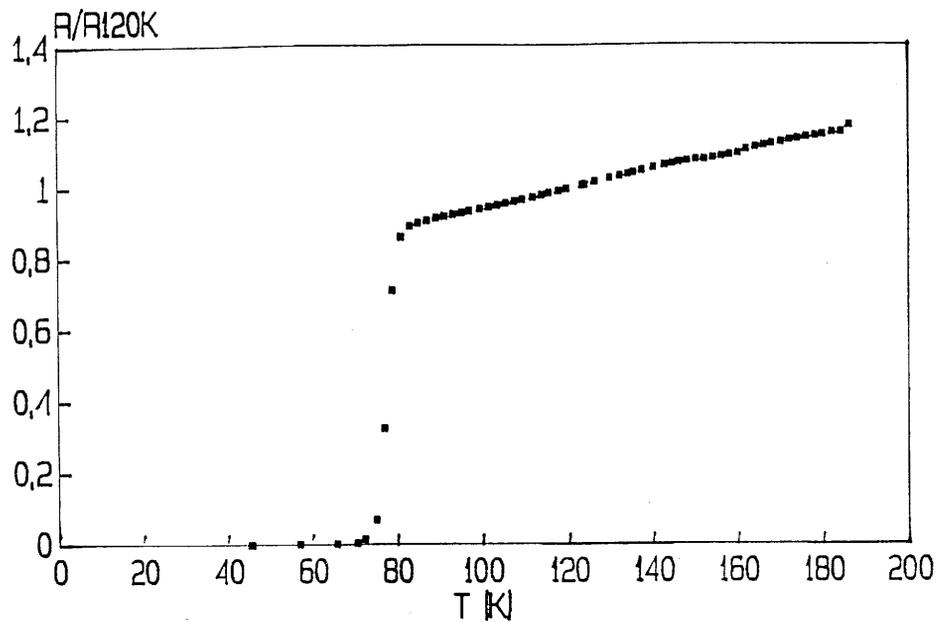


Figure 57: Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ (Tl12c7).

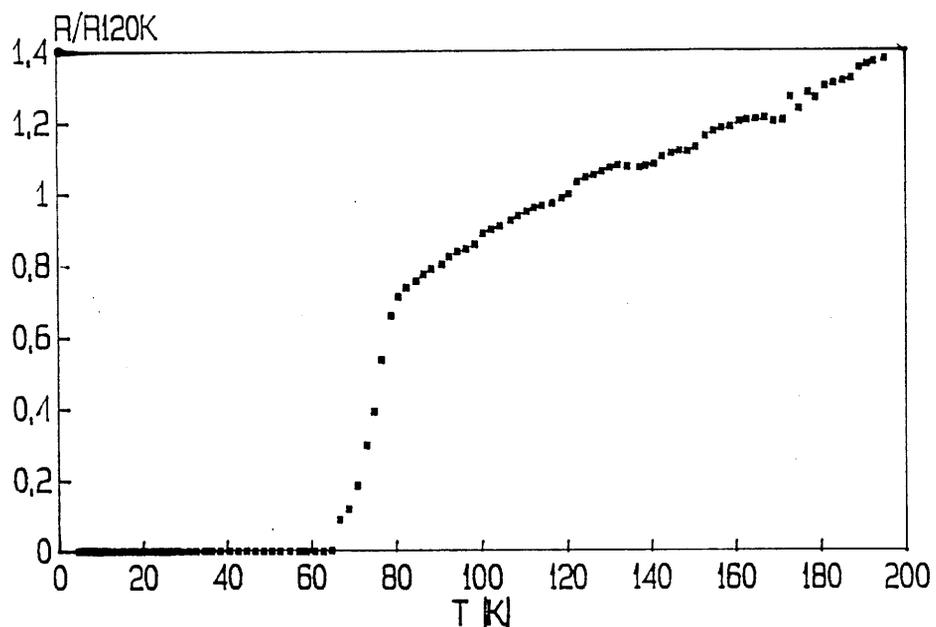


Figure 58: Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_4Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ (Tl48c6).

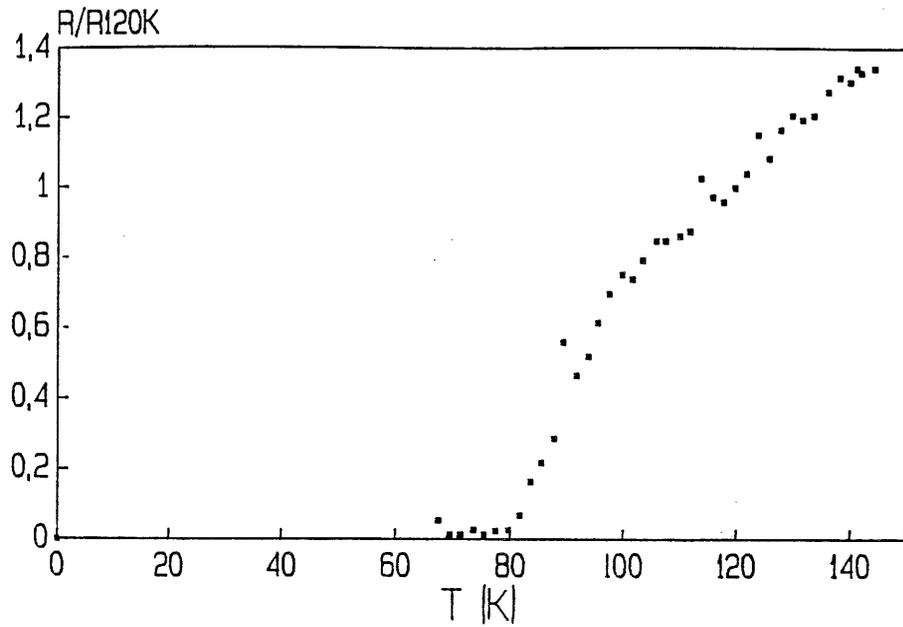


Figure 59: Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ (T158c7).

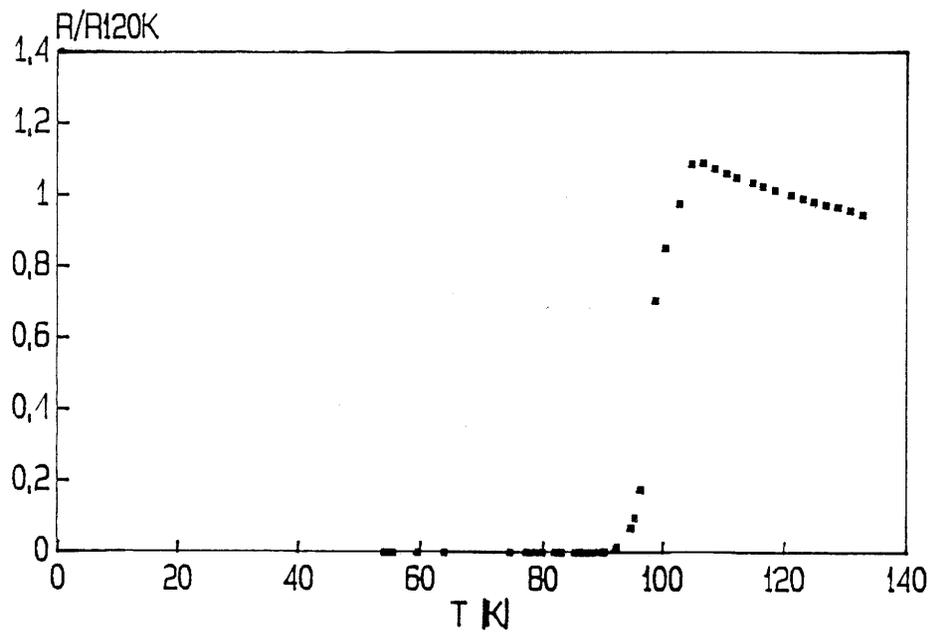


Figure 60: Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal présentant une épitaxie des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (T120c105).

température critique de 52K et une largeur de transition de 12K (Nous définissons comme température critique la température à laquelle la résistance du cristal s'annule, et la largeur de transition comme l'intervalle de température où la résistance chute de 0.9 fois à 0.1 fois sa valeur avant transition). Ce résultat est en accord avec de nombreux résultats de la bibliographie où la phase 2201 est annoncée non supraconductrice, ou supraconductrice avec une température critique variant de 4,2K à 90K [10,16,25]. Ceci semble lié à l'existence de deux phases, l'une semiconductrice et l'autre supraconductrice (les diverses valeurs de T_c observées étant alors liées à l'existence d'une solution solide de formule $Tl_{2-x}Ba_2CuO_{6-y}$).

- Pour la phase 2212 (figures 57 et 60), on observe également des valeurs de T_c très disparates, $T_c=71K$ et $\Delta T=5K$ pour la figure 57, $T_c=92K$ et $\Delta T=7K$ pour la figure 60. Ce dernier cas est caractéristique d'une épitaxie avec deux cristaux de composition différentes 2223 et 2212, ainsi que l'a confirmé l'analyse par micro-Raman de ce cristal.

- De même pour la phase 1212 (figures 58 et 59), la température de fin de transition est dans un cas 65K, dans l'autre 80K, avec des largeurs de transition importantes, 10K et 15K respectivement, impliquant vraisemblablement des différences de compositions chimiques.

Les valeurs obtenues de T_c sont toutefois relativement éloignées des valeurs optimales citées dans la bibliographie. Ceci peut s'expliquer par un défaut en thallium par rapport à la formulation idéale, ou par l'existence d'une barrière de surface.

Cette étude illustre la difficulté de la détermination de T_c par mesures électriques. Cependant les quelques résultats obtenus montrent pour un même type structural des valeurs de T_c différentes qui peuvent

III.6. Etude magnétique

III.6.1 Mesures magnétiques en champ continu.

Les problèmes rencontrés en mesures électriques nous ont amenés à caractériser les monocristaux par d'autres techniques ne nécessitant pas de contacts. Les mesures magnétiques en champ continu constituent une technique de choix. A cet effet, une collaboration a été initiée avec B.Giordanengo, A.Sulpice et R.Tournier, du Centre de Recherche sur les Très Basses Températures de Grenoble. L'appareillage utilisé est un magnétomètre à extraction possédant une sensibilité de 10^{-6} u.e.m. en champ faible, et pouvant travailler dans une gamme de températures allant de 4.2K à 300K.

III.6.1.1. Rappel sur le champ démagnétisant, le facteur démagnétisant et le volume supraconducteur.

Tout corps aimanté produit un champ magnétique dans tout l'espace, y compris à l'intérieur de lui-même. Un matériau dans l'état supraconducteur placé dans un champ magnétique H_a acquiert une aimantation volumique M , et crée un champ magnétique appelé champ démagnétisant H_d . On définit le facteur démagnétisant n par la relation :

$$n = -H_d / (4 M) \quad (\text{cgs})$$

Ce facteur n est fonction que de la géométrie de l'échantillon et de son orientation dans le champ magnétique. L'aimantation suit la relation :

$$M = H_a \times X / (1 + 4 nX) \quad (\text{cgs})$$

soit pour un supraconducteur présentant un effet Meissner total ($X = -1/4$):

$$M = -H_a / (4 \times (1-n)) \quad (\text{cgs}) \quad (1)$$

Dans un tel cas, le champ réel vu par l'échantillon, dit champ interne H_i , s'écrit :

$$H_i = H_a / (1-n) \quad (\text{cgs}) \quad (2)$$

La comparaison du volume d'un échantillon et de son aimantation totale avec l'aimantation volumique calculée à partir de la relation (1) permet l'estimation du pourcentage de volume supraconducteur dans cet échantillon.

En pratique, la connaissance du facteur démagnétisant est difficile. Il ne peut être calculé exactement que pour des géométries d'ellipsoïdes, car pour une forme quelconque le champ démagnétisant n'est pas constant en tout point de l'échantillon. L'estimation du volume supraconducteur nécessite des formes sphériques (alors $n=1/3$) ou cylindriques allongées ($n=0$ quand le champ magnétique H_a est parallèle à l'axe du cylindre).

Dans notre cas, la forme en plaquette de nos cristaux ne permet qu'une évaluation grossière du coefficient démagnétisant. Nous déterminons 100% de volume supraconducteur dans nos échantillons, mais avec une erreur de l'ordre de 30%.

III.6.1.2. Effet Meissner, effet d'écran.

La variation de l'aimantation en fonction de la température des phases Tl-Ba-Ca-Cu-O dépend de l'instant d'application du champ magnétique continu. Le diamagnétisme est plus intense lorsque le matériau a été refroidi en champ nul (effet d'écran) que lorsqu'il est refroidi sous champ (effet Meissner), des vortex restant alors piégés dans le matériau même à très basse température. Dans les deux cas, la température de transition état supra-état normal reste la même (figures 61 à 66).

Les températures critiques T_c mesurées sont récapitulées au tableau 67. Plus élevées que celles déterminées par mesures électriques, elles sont en meilleur accord avec les valeurs annoncées par divers auteurs [10,21,25,46,50]. Les différences entre les résultats obtenus par ces deux techniques s'expliquent par le fait que les mesures de transport sont une méthode qui donne un rôle prépondérant à la surface du cristal, alors que

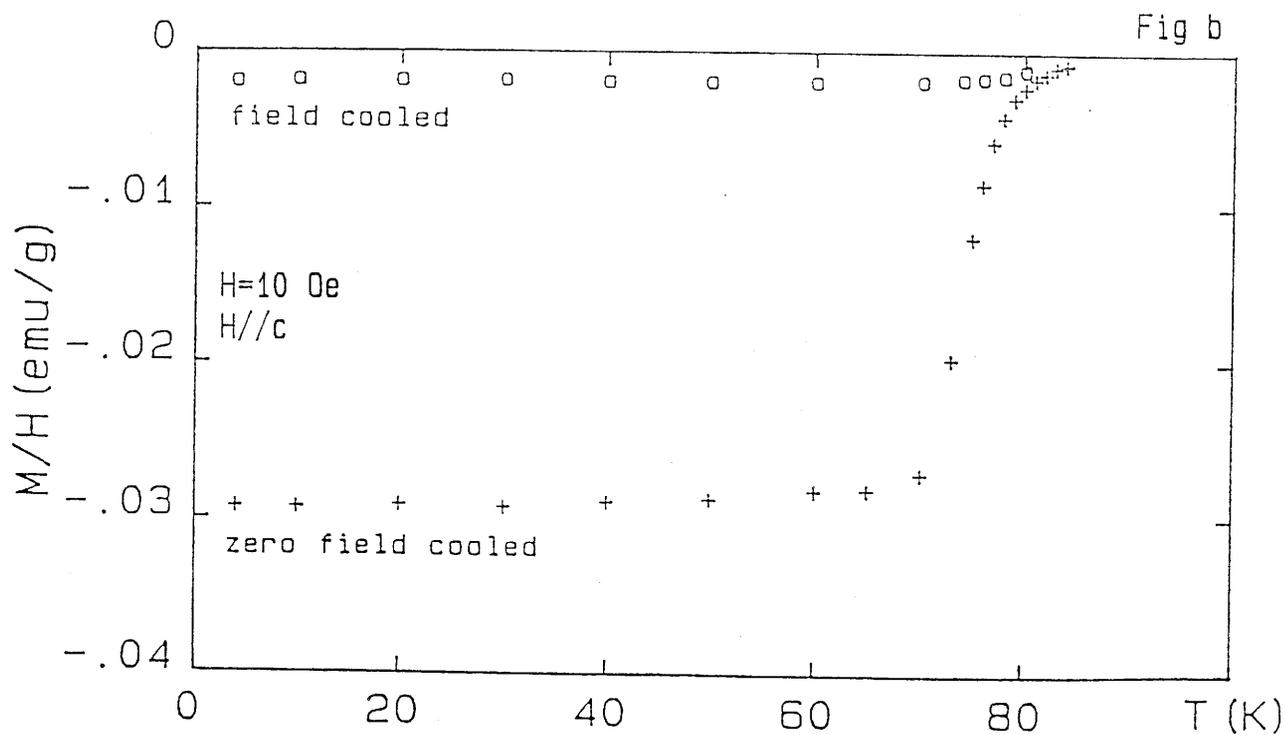
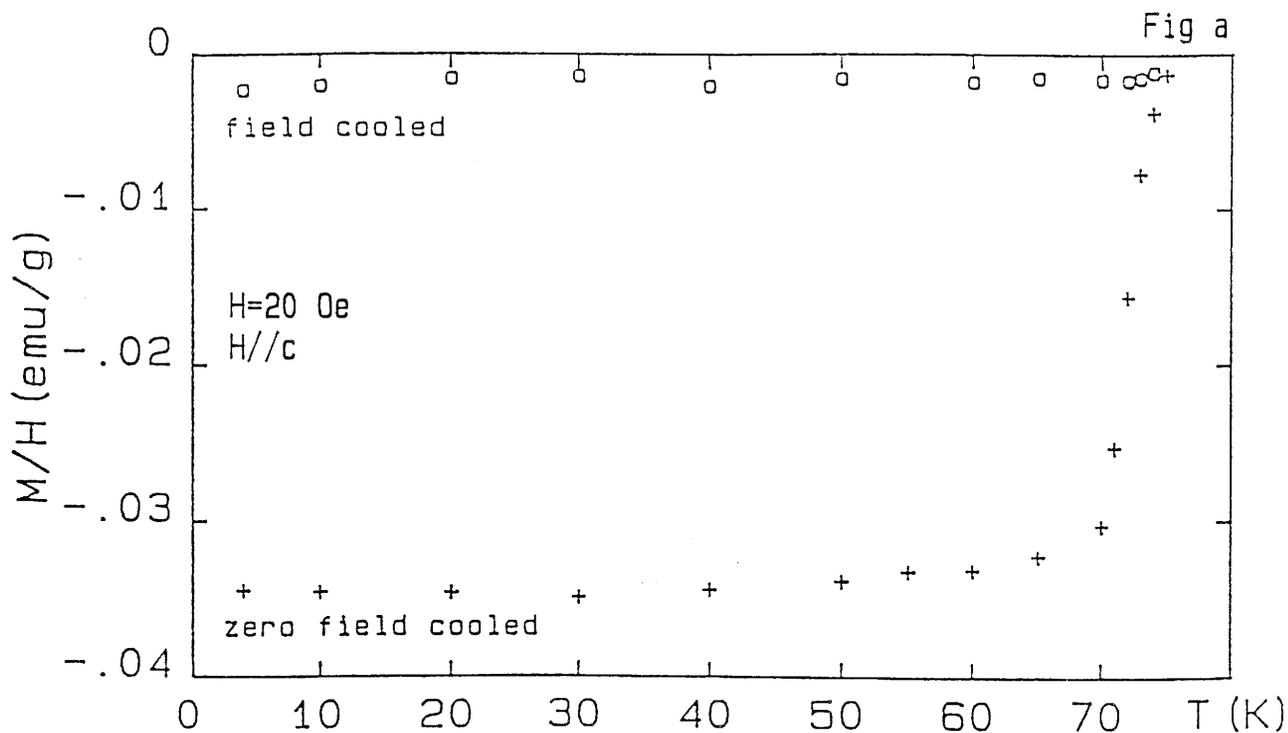


Figure 61: Effet Meissner et effet d'écran pour des cristaux de $Tl_2Ba_2Cu_4O_6$. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à c.

- a- cristal T135c1.
- b- cristal T135c2.

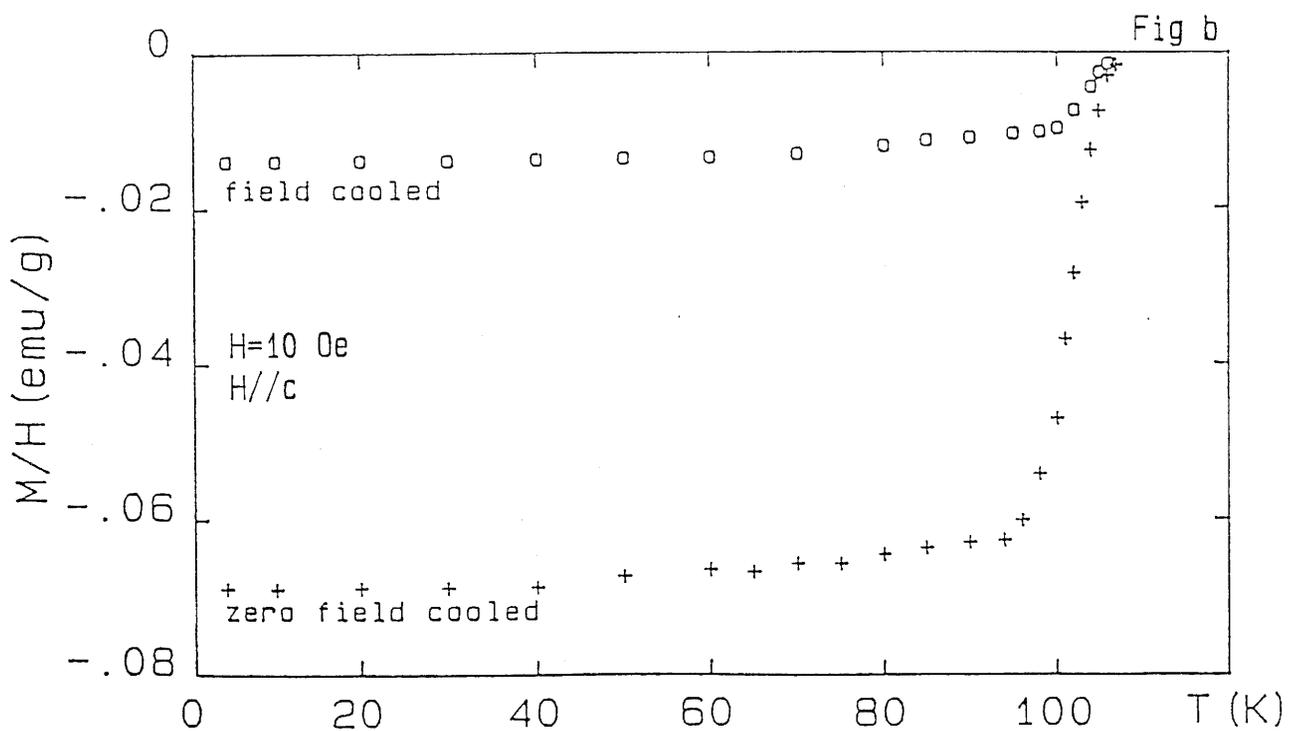
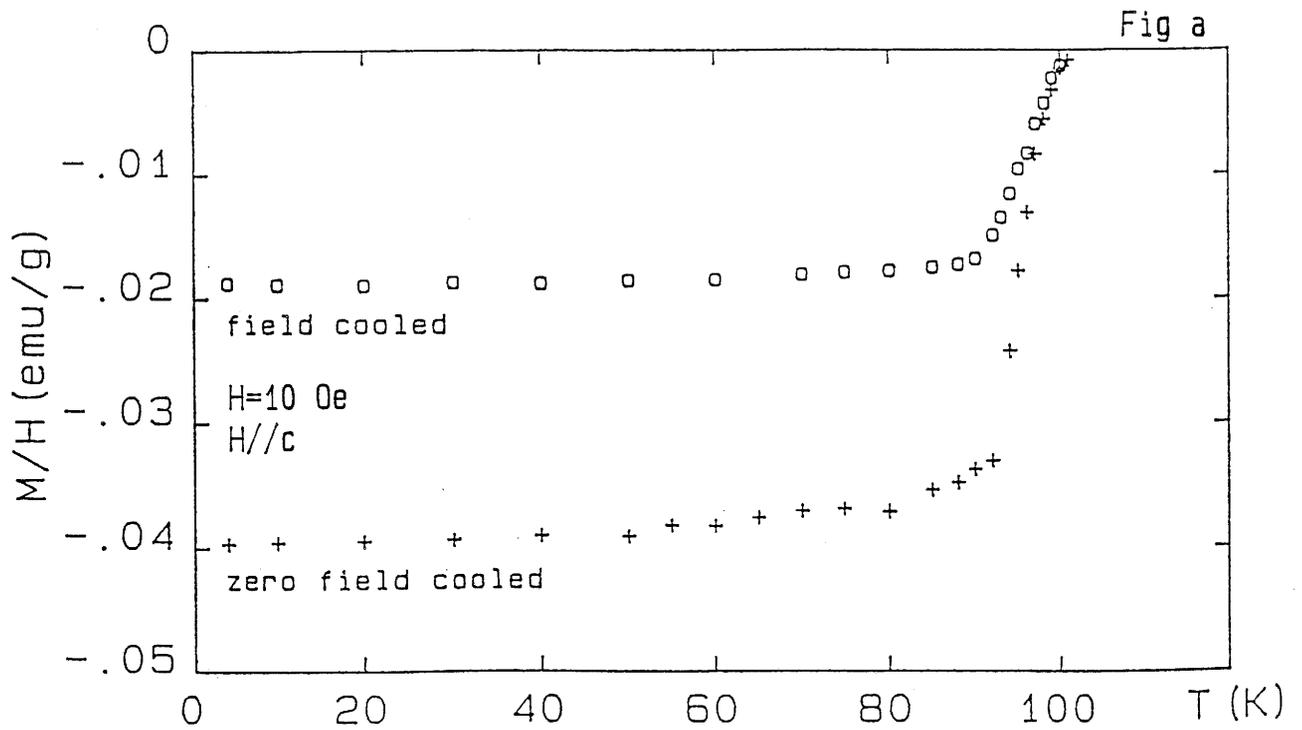


Figure 62: Effet Meissner et effet d'écran pour des cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à c.

a- cristal Tl12c16.

b- cristal Tl20c106.

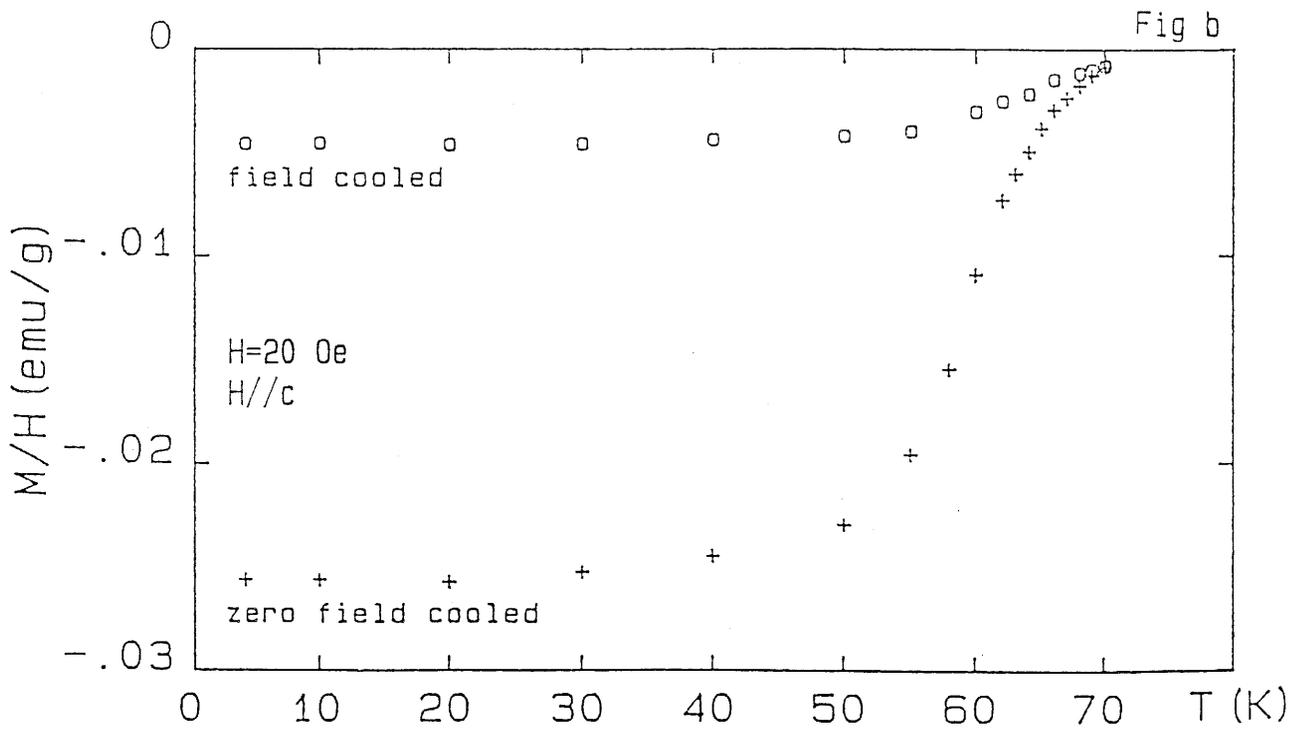
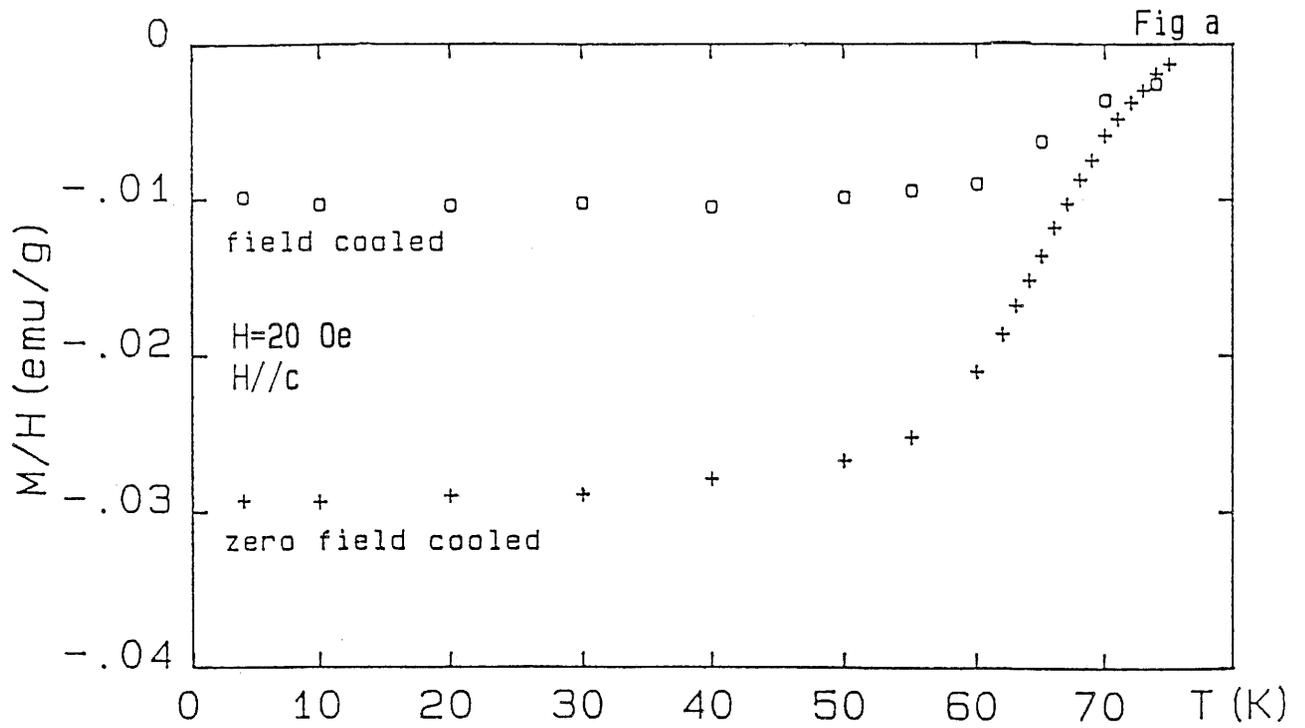


Figure 63: Effet Meissner et effet d'écran pour des cristaux de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à c .

a- cristal Tl48c1.

b- cristal Tl48c4.

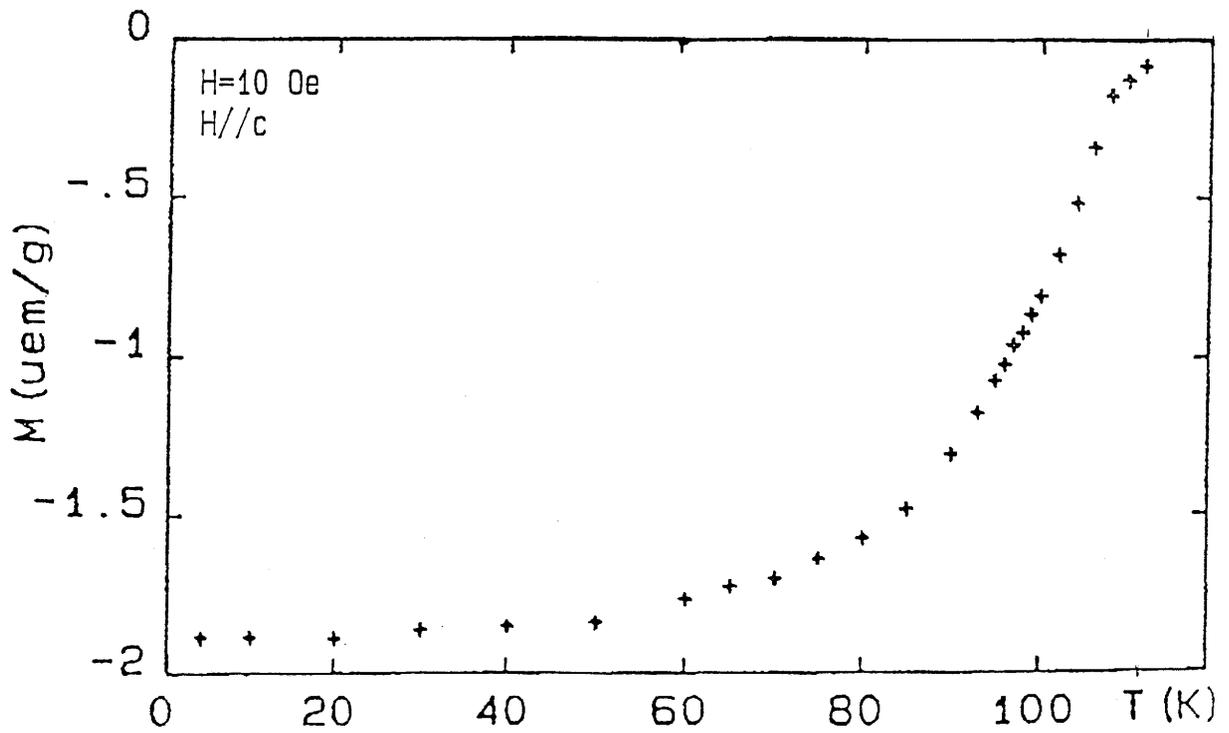


Figure 64: Effet d'écran pour un cristal de $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à c (cristal T123).

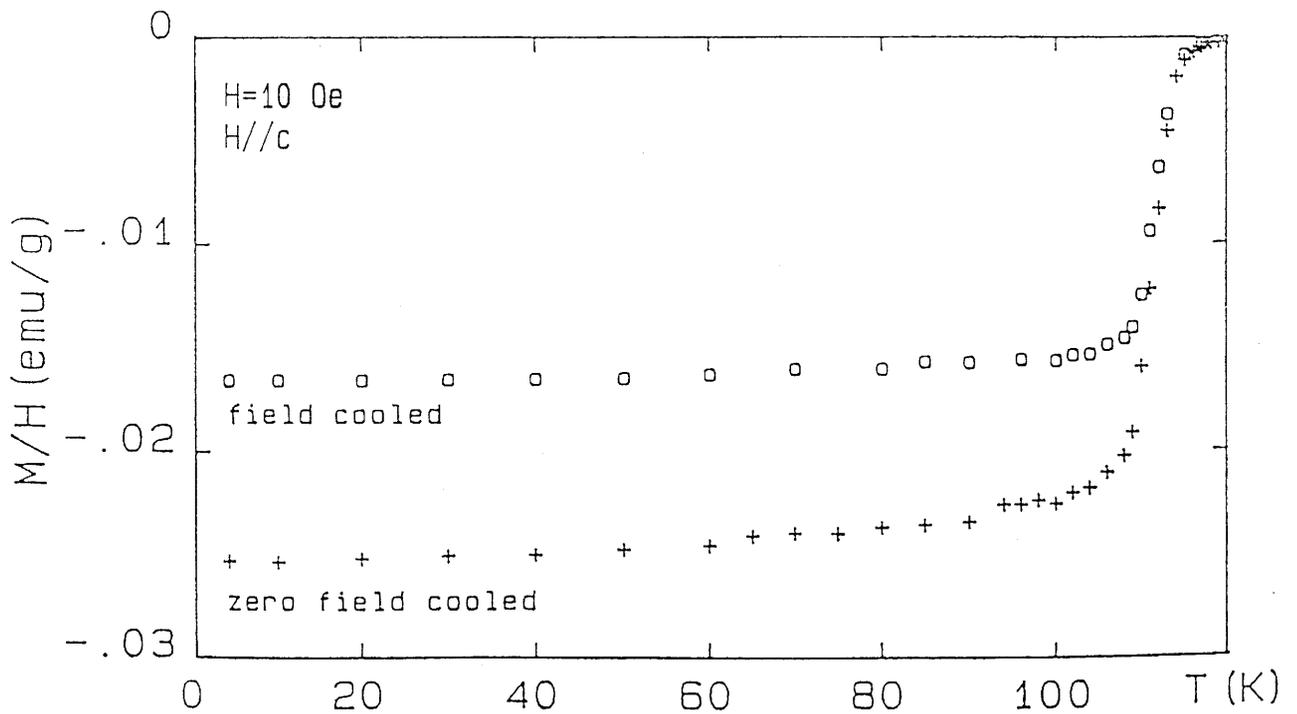


Figure 65: Effet Meissner et effet d'écran pour un cristal présentant une épitaxie des phases $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ et $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à c (cristal T129c202).

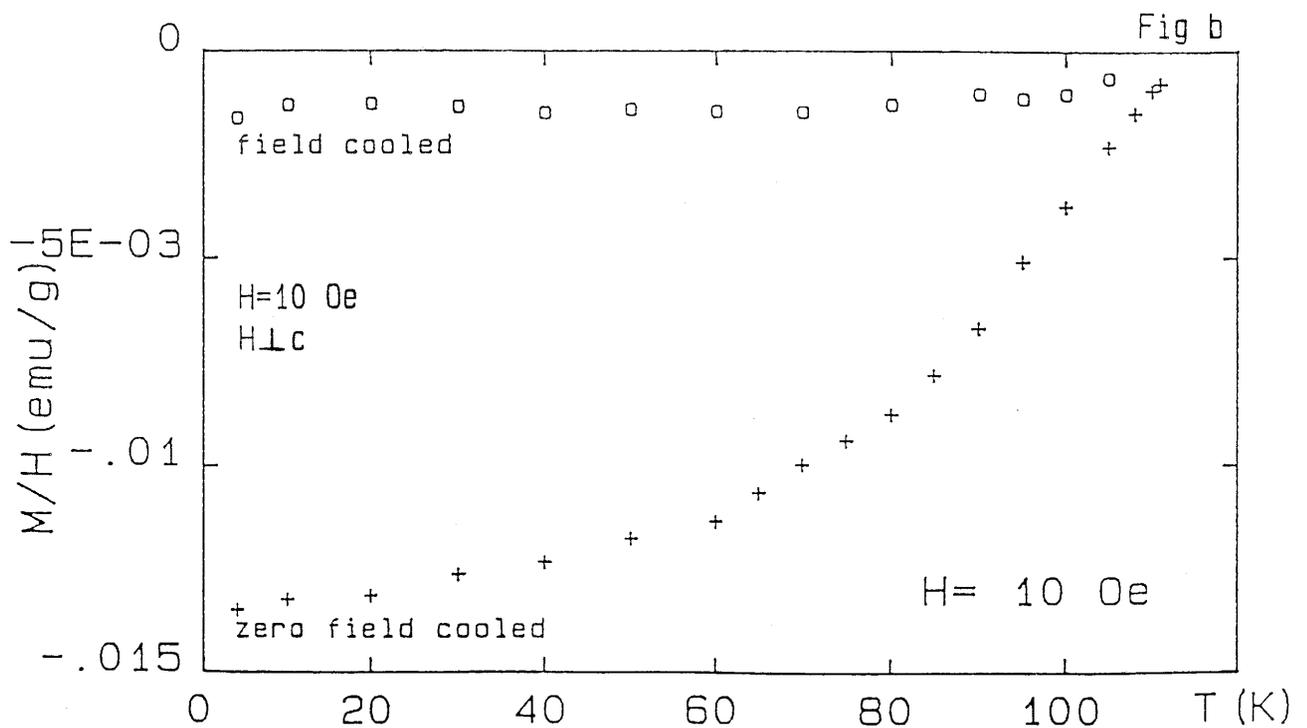
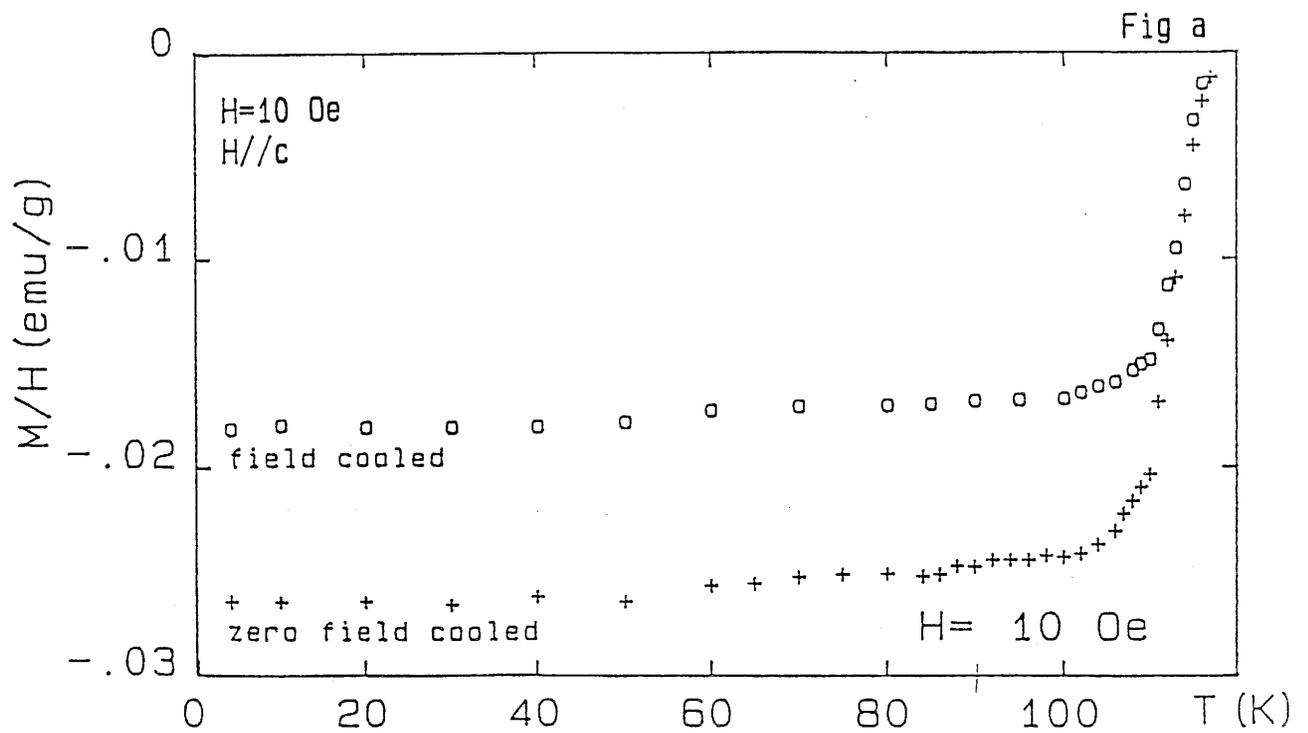


Figure 66: Effet Meissner et effet d'écran pour un cristal présentant une épitaxie des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. (cristal Tl29c201).

- a- le champ magnétique est appliqué parallèlement à c .
- b- le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à c .

Phase	nom de l'expérience	numéro du cristal	Tc magnétique (K)	Largeur de transition (K)
2201	T11		19	10
	T135	c1	75	5
		c2	104	8
2212	T112	c5	91	15
		c16	101	8
	T120	c104	103	12
		c106	104	9
2223	T129	c201	117	10
		c202	120	7
1212	T148	c1	75	18
		c4	70	15
1223	T123		112	35

Tableau 67: Températures critiques mesurées sous champ magnétique continu pour quelques cristaux de différentes phases du système Tl-Ba-Ca-Cu-O. La température critique est définie comme étant la température à laquelle la susceptibilité de l'échantillon s'annule. La largeur de transition est l'intervalle de température pour lequel la susceptibilité varie de 0,9 fois à 0,1 fois sa valeur avant transition (courbe d'effet d'écran).

la mesure magnétique de T_c reflète le comportement de tout le volume.

Tous les cristaux appartenant à un même type de phase n'ont pas des comportements similaires. Ce particularisme de chaque cristal a déjà été révélé par analyse chimique et mesures de transport. Il est particulièrement sensible pour la phase 2201 (figure 61) pour laquelle la gamme de températures critiques varie de 19K à 104K. Comme nous l'avons déjà rapporté, une large gamme de températures critiques a été signalée par d'autres auteurs [10,16,25] et semble liée à l'existence d'une solution solide entre deux phases de symétries différentes, quadratique ou orthorhombique.

Les cristaux des phases 2212 (figure 62) et 1212 (figure 63) présentent des largeurs de transition relativement importantes (8K pour 2212 et 16K pour 1212). Toutefois pour ces monocristaux dont le facteur démagnétisant approche 0,8, le champ réel vu par le cristal peut atteindre 5 fois le champ appliqué, soit 50 Oe pour la phase 2212 et 100 Oe pour 1212. L'importance de ce champ est un facteur prépondérant de l'élargissement de ces transitions.

Les cristaux de la phase 2223 (figures 65 et 66a) présentent des températures de transition de 117K et 120K. Cependant les courbes d'aimantation après refroidissement en champ nul présentent un accident vers 90K et 93K. Ce comportement est révélateur de la présence d'une deuxième phase, ici 2212, dans les cristaux.

Sur la figure 66b, pour un champ appliqué de 10 Oe perpendiculairement à c , la transition n'est pas terminée à 4,2K, indiquant que le champ effectif vu par le cristal est encore supérieur à H_{c1} .

III.6.1.3. Premier champ critique.

Le premier champ critique H_{c1} peut être évalué à partir de courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à température constante.

En effet, lorsque l'échantillon est totalement supraconducteur, son aimantation est proportionnelle au champ magnétique (relation (1)). Lorsque ce dernier excède H_{c1} , des lignes de flux magnétique pénètrent dans l'échantillon. Celui-ci est dans l'état mixte, et la relation (1) n'est plus vérifiée. Le champ H_{c1} peut donc être estimé, à partir du dernier point pour lequel l'aimantation mesurée est toujours proportionnelle au champ appliqué, par le rapport $H_a/(1-n)$.

Sur la figure 68 est reportée l'évolution thermique du premier champ critique H_{c1}^{\parallel} mesuré sur un cristal de la phase 2212, pour des champs magnétiques appliqués dans la direction de son axe \bar{c} . La détermination de H_{c1}^{\parallel} est fortement entachée d'erreur à basse température en raison de la difficulté d'apprécier pour quel champ la courbe $M=f(H)$ n'est plus linéaire.

III.6.1.4. Anisotropie des caractéristiques supraconductrices.

La structure cristalline en couche des phases Tl-Ba-Ca-Cu-O conduit à une forte anisotropie des propriétés supraconductrices. Le champ critique H_{c1} dépend de l'orientation du cristal dans le champ magnétique H_a .

Ainsi à 4,2K pour un cristal de la phase 2212, quand H_a est appliqué parallèlement à \bar{c} , des vortex apparaissent dans le matériau au dessus de 4,5 kOe. Par application de la relation (2) pour un facteur démagnétisant de 0,77, le champ critique H_{c1}^{\parallel} est estimé à 20 kOe.

Lorsque le champ H_a est perpendiculaire à l'axe \bar{c} , l'état supraconducteur n'est total qu'en dessous de 17 Oe. Le nouveau facteur démagnétisant étant de 0,11, le champ critique H_{c1}^{\perp} est de 19 Oe.

Le rapport des champs critiques H_{c1}^{\parallel} et H_{c1}^{\perp} indique une anisotropie de 1000. En pratique, cette forte anisotropie rend délicates les mesures pour lesquelles H_a est parallèle au plan (a,b).

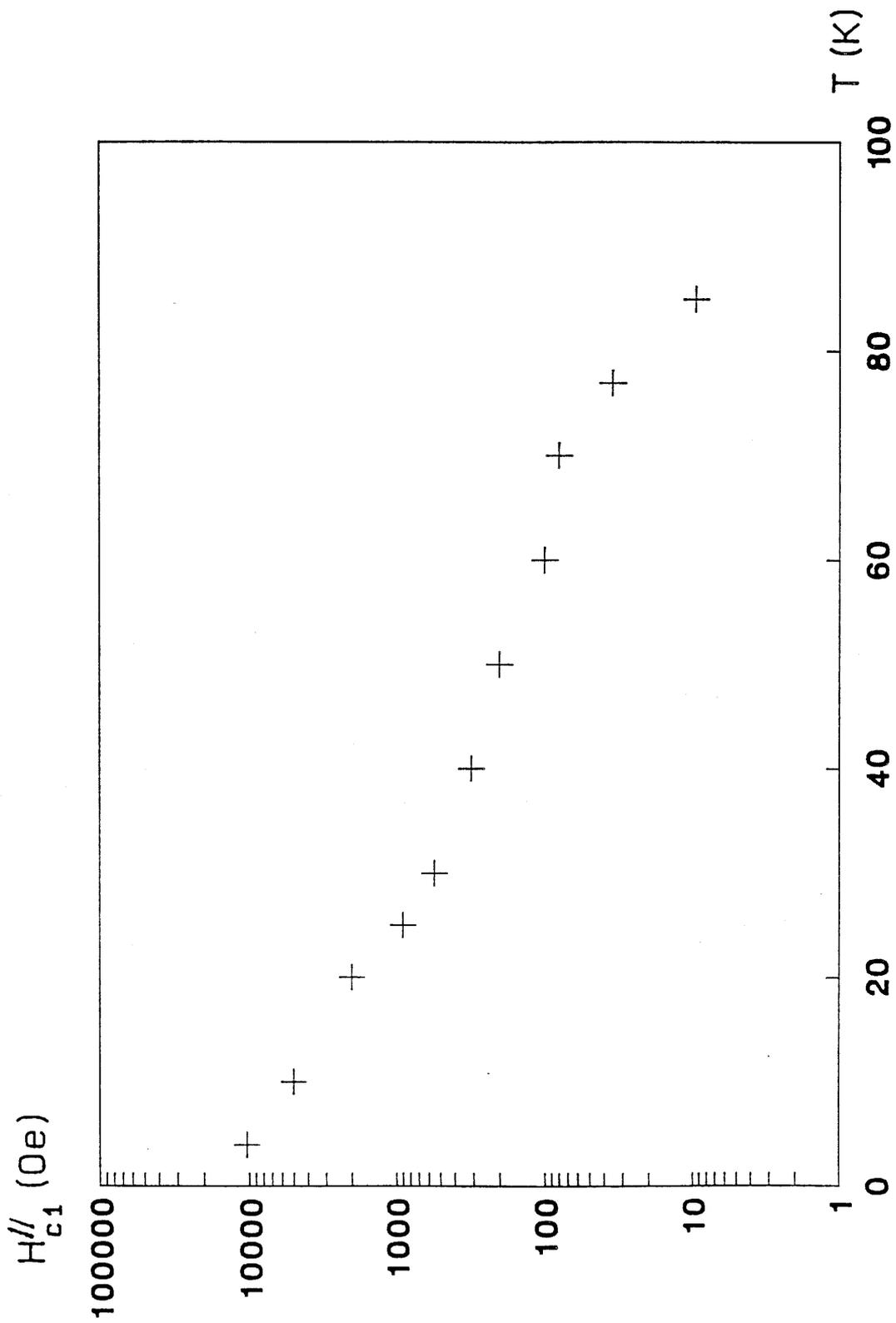


Figure 68: Variation du premier champ critique en fonction de la température, pour un cristal de la phase $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$. Le champ magnétique est appliqué dans la direction de l'axe c.

A la figure 69, l'aimantation présente une brusque diminution en champ croissant parallèle à \bar{c} . Ces mesures sont faites hors équilibre, la relaxation de l'aimantation étant très lente. L'écart à l'équilibre croît avec le champ magnétique jusqu'à ce que l'instabilité soit trop grande et conduise à une entrée brutale d'un groupe de vortex dans le cristal. C'est ce phénomène de saut de flux qui est détecté figure 69 au voisinage de 40kOe.

III.6.1.5. Effet de l'orientation du cristal dans le champ magnétique.

Lorsque l'angle β entre l'axe \bar{c} du cristal et le champ magnétique appliqué H_a est proche de 90° , l'aimantation peut présenter deux minima. Elle peut être modélisée par la relation :

$$M_{\text{mes}}(H_a) = M_{\parallel}^{\prime\prime}(H_a \cos(\beta)) \times \cos(\beta) + M_{\perp}^{\prime\prime}(H_a \sin(\beta)) \times \sin(\beta) \quad (3)$$

où $M_{\parallel}^{\prime\prime}$ et $M_{\perp}^{\prime\prime}$ sont les aimantations mesurées pour $\beta=0^\circ$ et $\beta=90^\circ$ (figures 70 à 74).

Lorsque H_a augmente, l'aimantation diminue dans un premier temps; les deux composantes du champ parallèle et perpendiculaire à c ($H_{\parallel}^{\prime\prime}$ et $H_{\perp}^{\prime\prime}$) sont totalement écrantées par les courants supraconducteurs circulant dans le cristal. Le champ H_a s'accroissant, des vortex pénètrent parallèlement au plan (a,b) dans l'échantillon, provoquant le premier minimum d'aimantation; la composante $H_{\perp}^{\prime\prime}$ n'est plus parfaitement écrantée. Le deuxième minimum résulte de la pénétration de vortex parallèlement à l'axe \bar{c} . Lorsque l'angle β diminue, la composante $M_{\perp}^{\prime\prime} \sin(\beta)$ devient négligeable devant $M_{\parallel}^{\prime\prime} \cos(\beta)$, et l'aimantation mesurée ne présente plus qu'un seul minimum (figures 73 et 74).

III.6.1.6. Ligne d'irréversibilité.

Sur les courbes de la figure 75 présentant l'effet Meissner et l'effet d'écran d'un cristal de 2212, on distingue deux domaines. Près de T_c , les

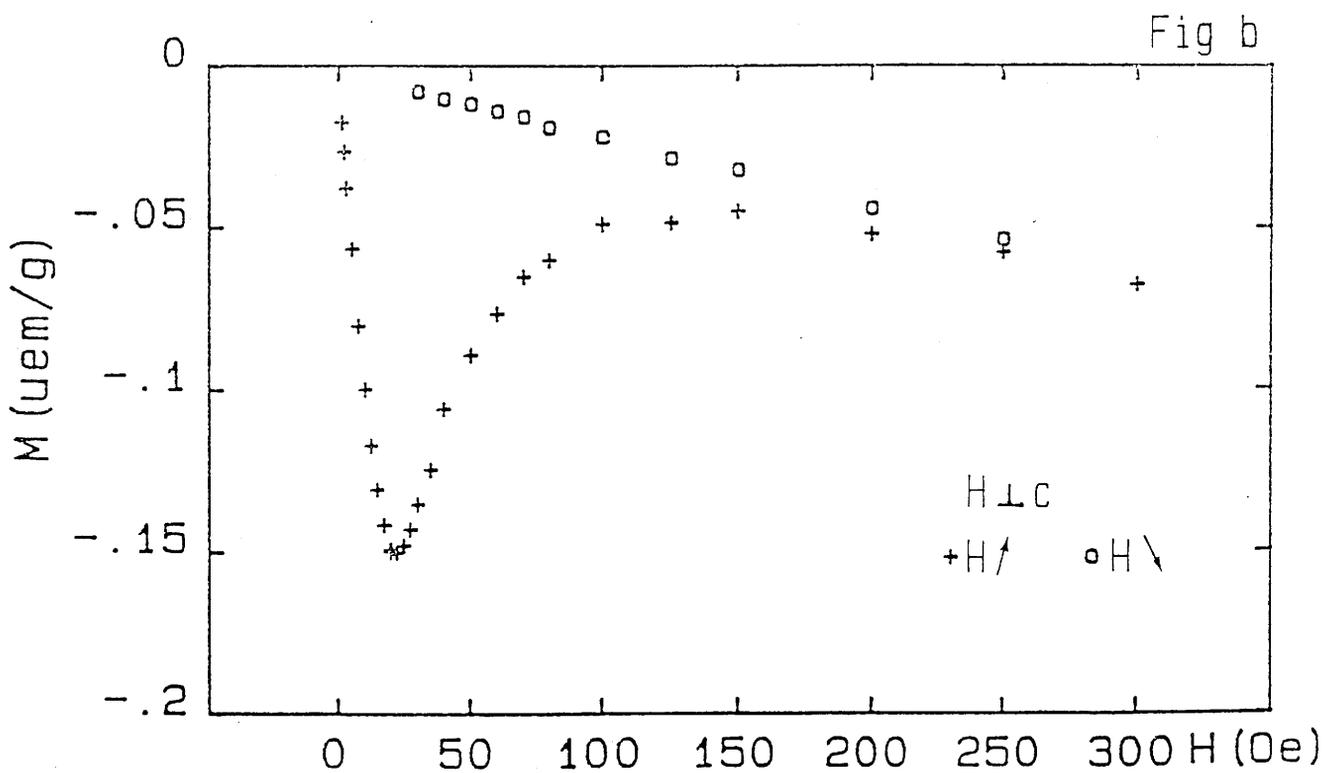
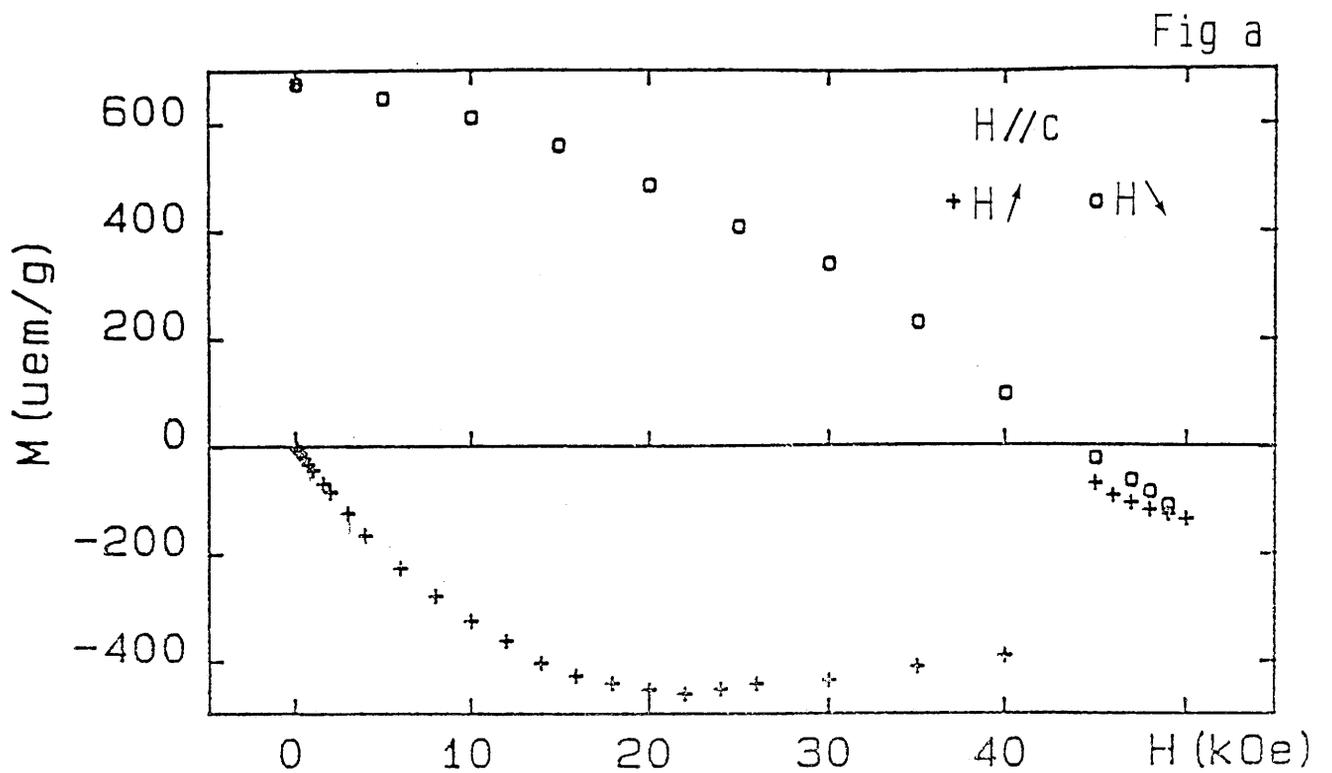


Figure 69: Aimantation d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ en fonction du champ magnétique, à 4,2K. La pente négative de la deuxième courbe dans le domaine des champs élevés résulte d'une légère désorientation de l'axe c du cristal avec la direction de mesure.

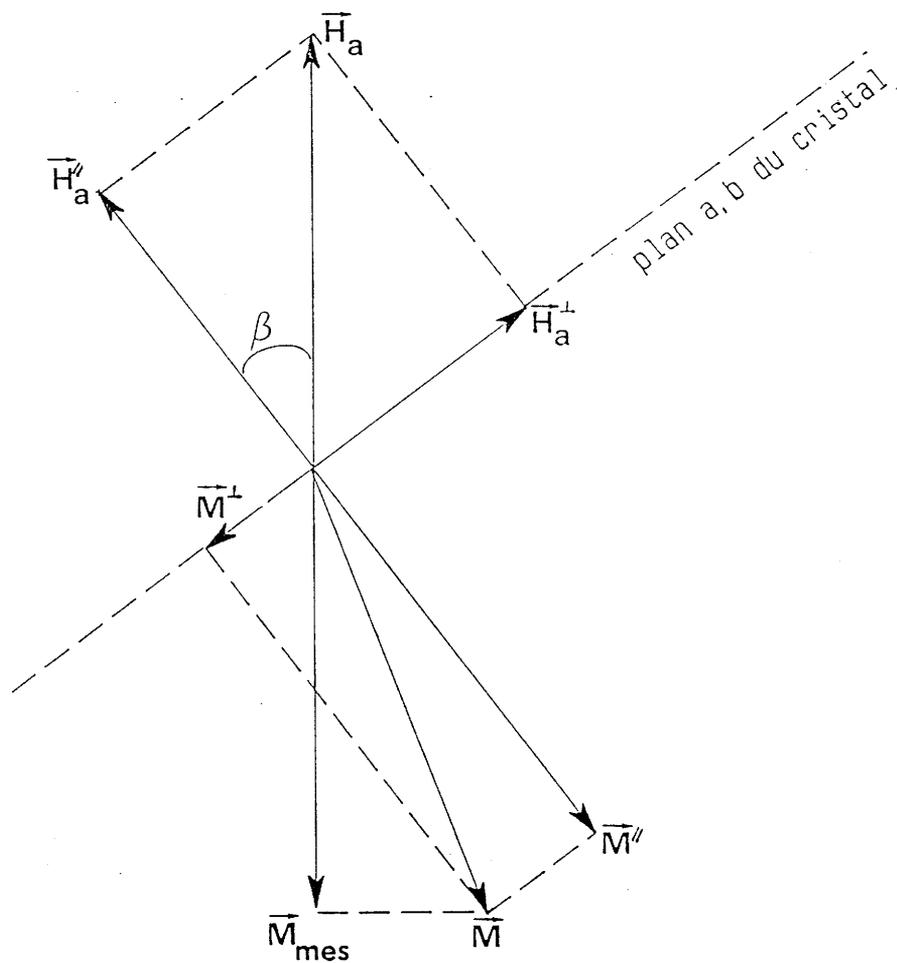


Figure 70: Lorsque le champ magnétique H_a est appliqué dans une direction faisant un angle β avec l'axe c du cristal, l'aimantation mesurée M_{mes} est la composante de l'aimantation totale du cristal M suivant la direction du champ H_a . Elle suit la relation :

$$M_{mes}(H_a) = M_{//}(H_a \cos(\beta)) * \cos(\beta) + M^{\perp}(H_a \sin(\beta)) * \sin(\beta) \quad (3)$$

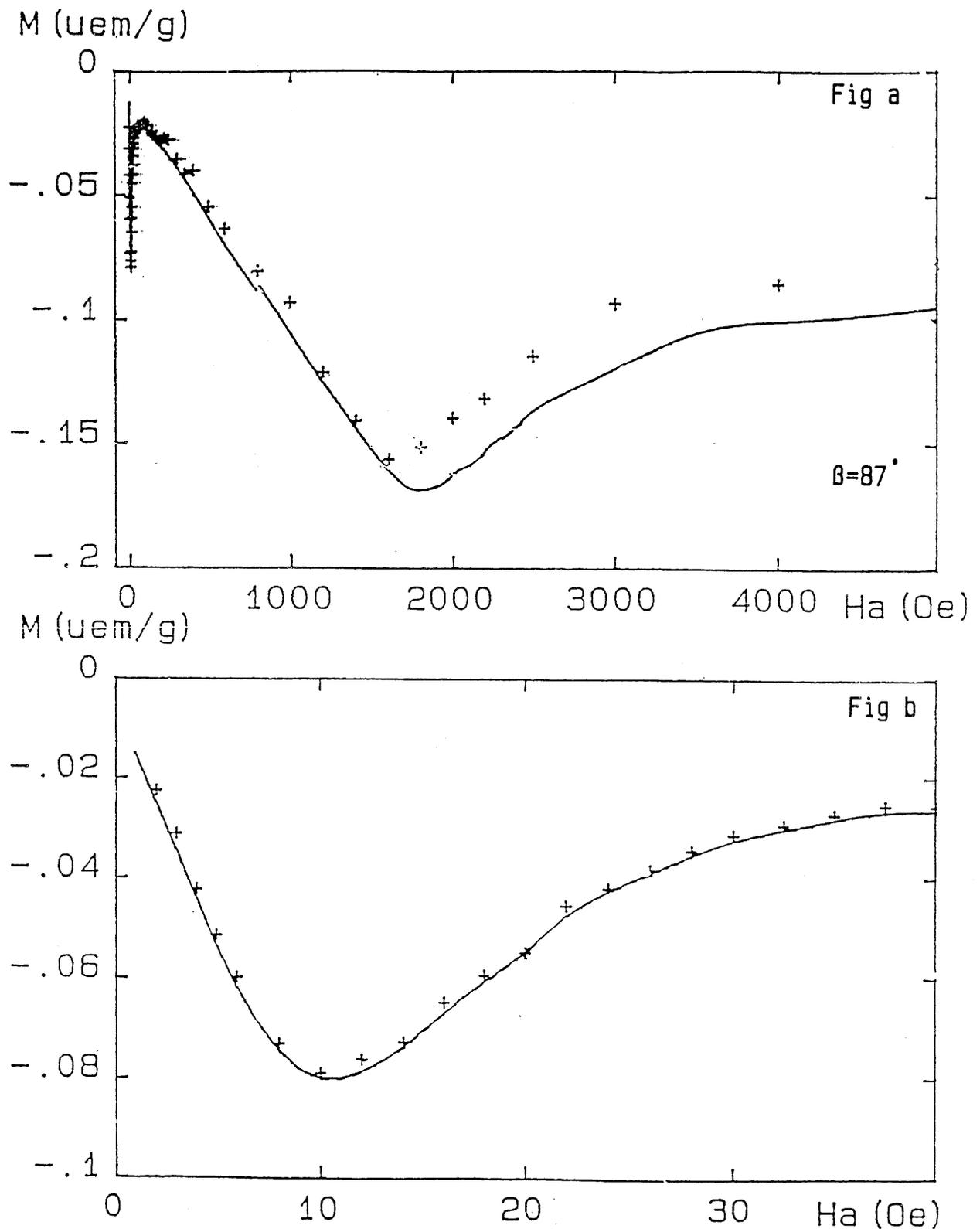


Figure 71: Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ dont l'axe c fait un angle de 87° avec la direction de mesure. La courbe en trait plein est calculée d'après la relation (3). La figure b est un agrandissement de la figure a pour les champs magnétiques faibles.

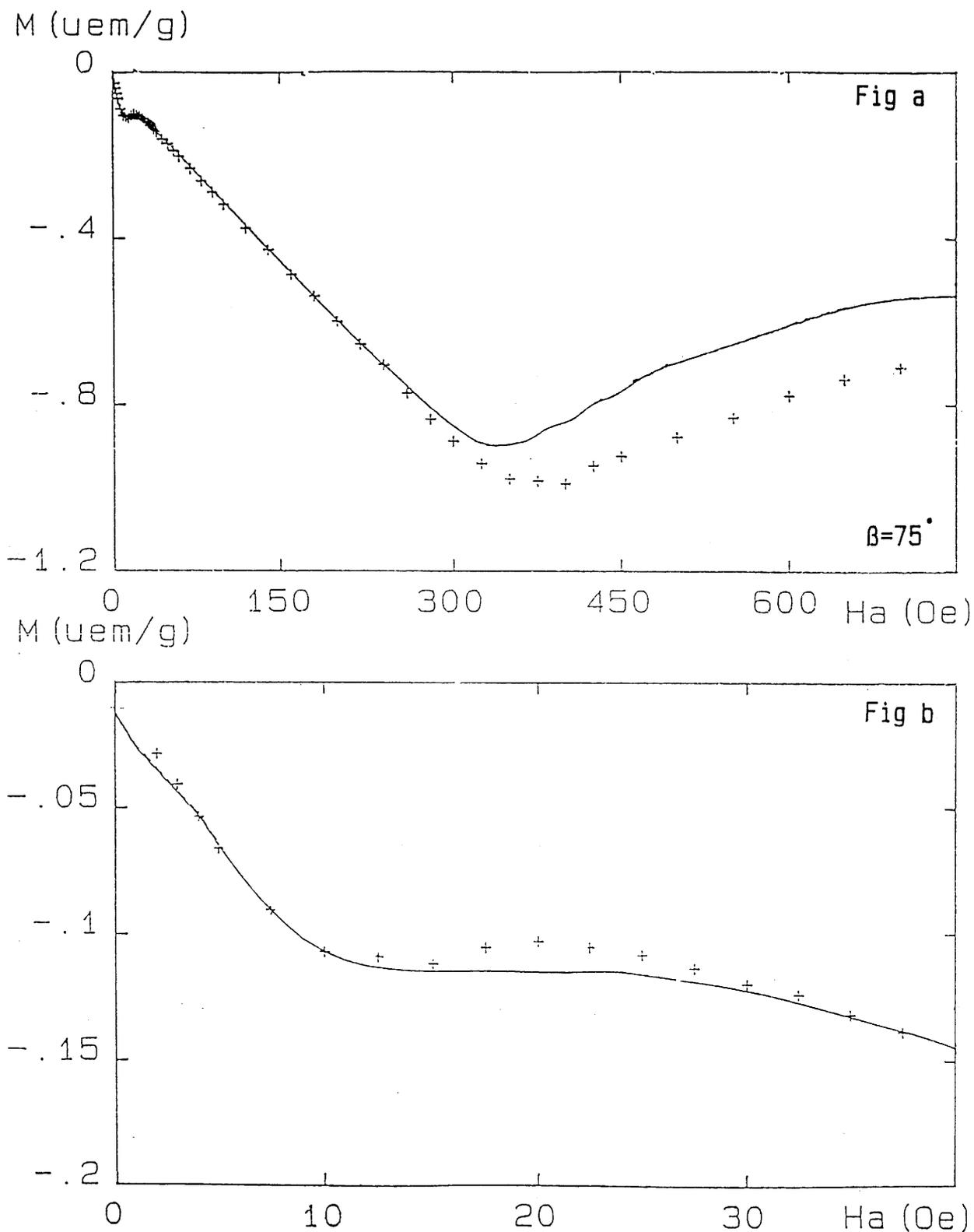


Figure 72: Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ dont l'axe c fait un angle de 75° avec la direction de mesure. La courbe en trait plein est calculée d'après la relation (3). La figure b est un agrandissement de la figure a pour les champs magnétiques faibles.

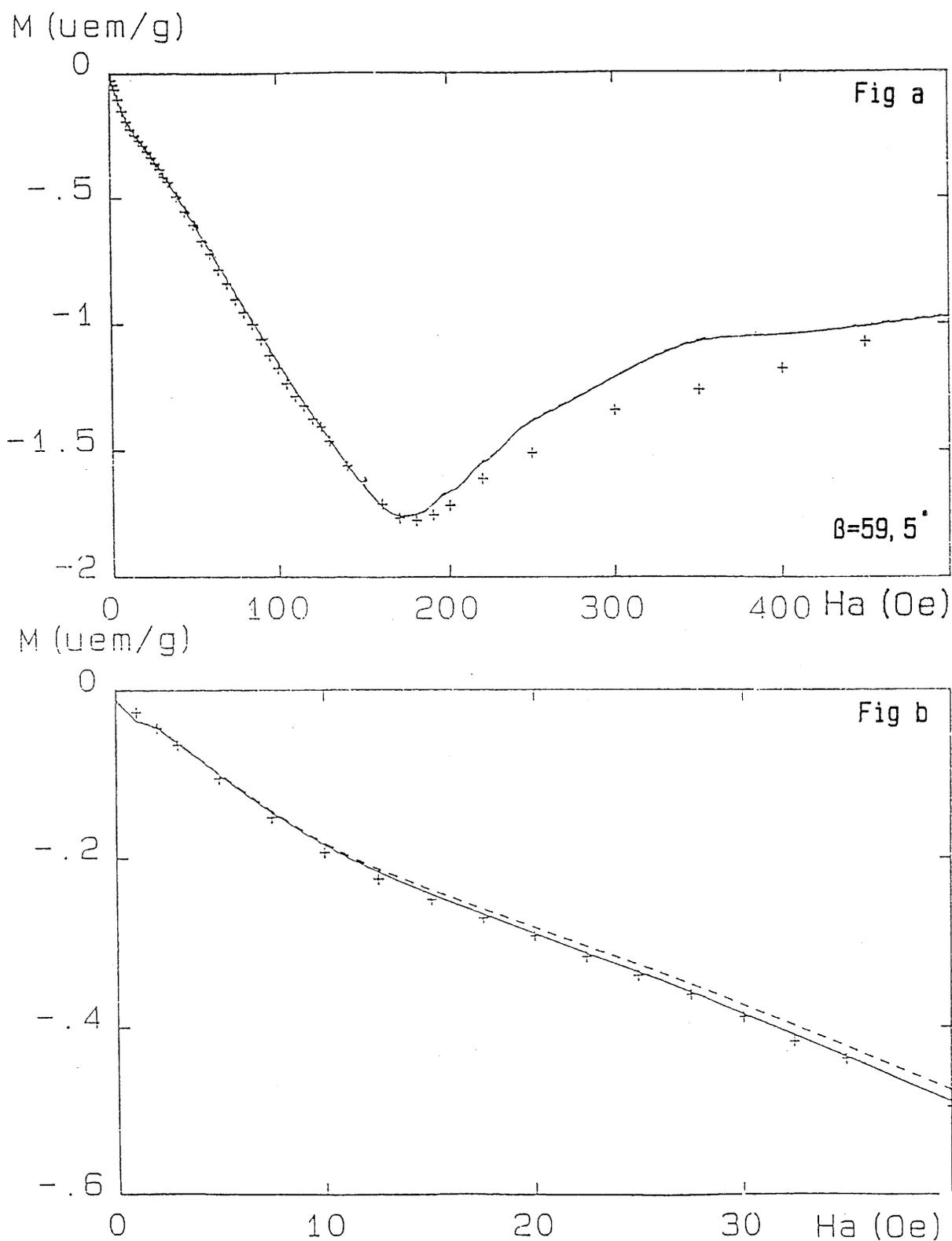


Figure 73: Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ dont l'axe c fait un angle de 59.5° avec la direction de mesure. La courbe en trait plein est calculée d'après la relation (3). La figure b est un agrandissement de la figure a pour les champs magnétiques faibles.

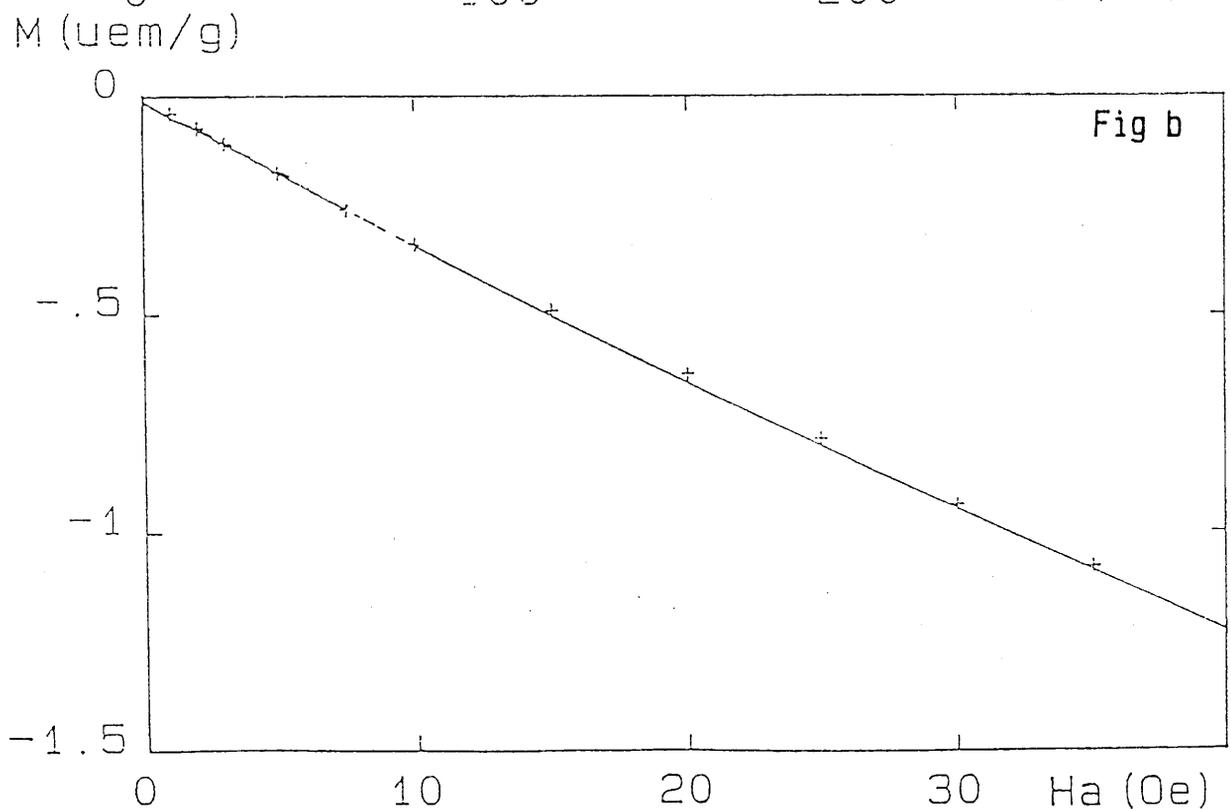
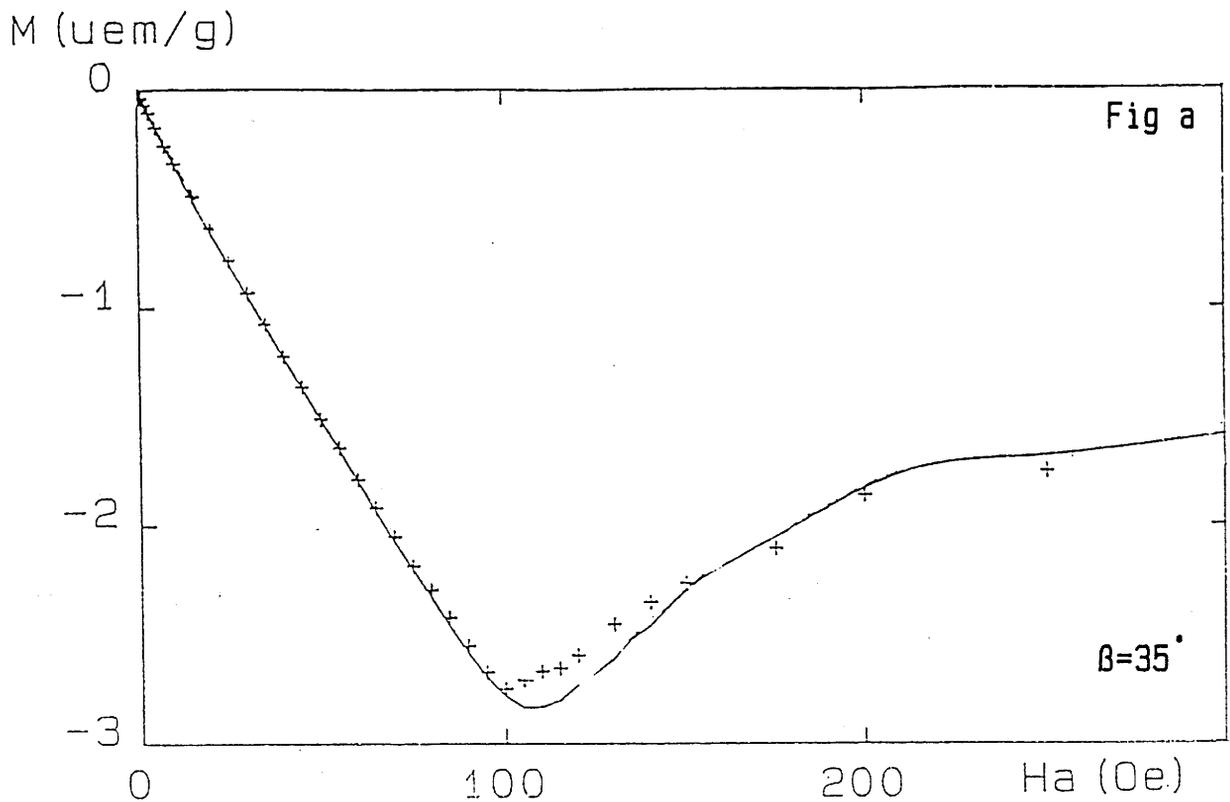


Figure 74: Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ dont l'axe c fait un angle de 35° avec la direction de mesure. La courbe en trait plein est calculée d'après la relation (3). La figure b est un agrandissement de la figure a pour les champs magnétiques faibles.

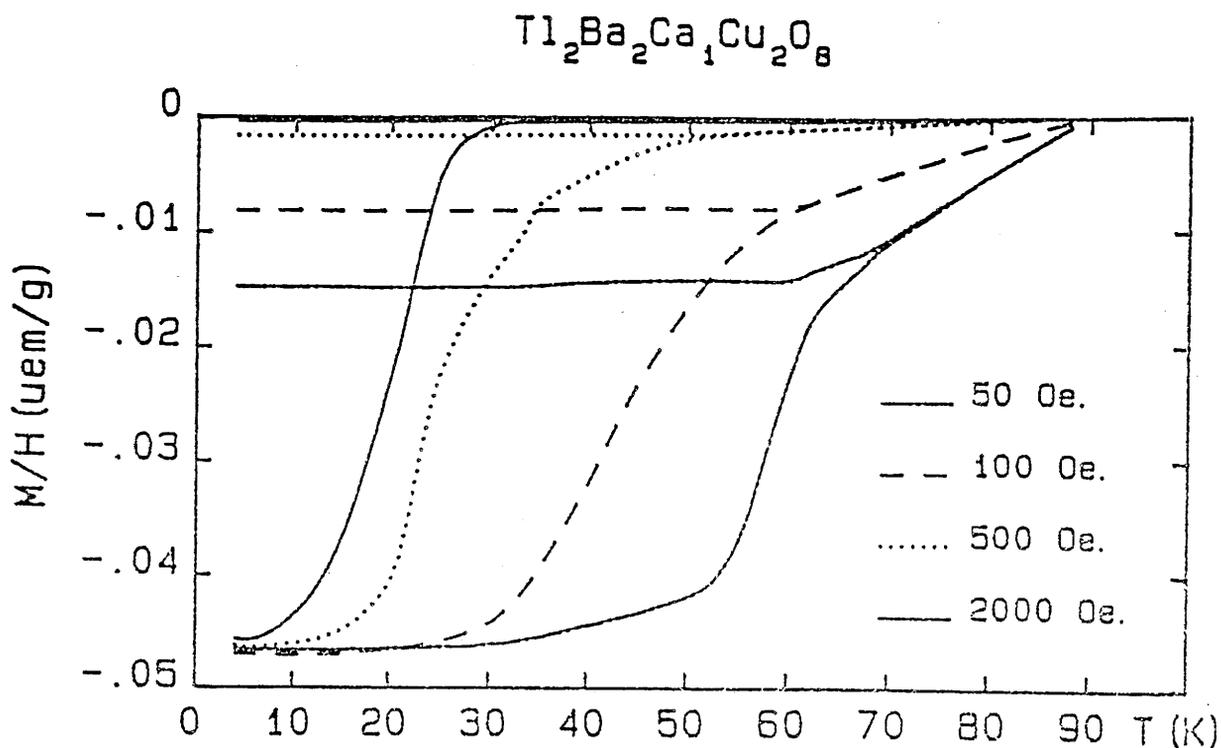


Figure 75: Effet Meissner et effet d'écran d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$. L'aimantation est réversible avec la température près de T_c , et irréversible à plus basse température. On définit H^* , T^* lors du changement de comportement.

aimantations mesurées après refroidissement sous champ ou refroidissement sans champ sont identiques, alors qu'elles diffèrent à plus basses températures.

Les courbes $M=f(H)$ à température constante révèlent bien un comportement différent de l'échantillon dans ces deux zones. A basses températures (figure 76a), on note une hystérésis importante. Elle indique que des lignes de flux sont piégées dans l'échantillon. Près de T_c , le cycle d'hystérésis est réversible (figure 76b). Les vortex peuvent se mouvoir dans l'échantillon (régime de "flux flow"). Le courant critique est alors nul.

Le passage entre les deux régimes est fonction de la température et du champ magnétique. Ces couples de points H^*, T^* définissent une ligne d'irréversibilité. Müller, Takashige et Bednorz [62] furent les premiers à rapporter l'existence d'une telle ligne d'irréversibilité sur les composés $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$. Ils ont montré qu'elle suit une loi du type :

$$H^* = H_0^* \times (1-T/T_c)^{3/2} \quad (1)$$

Yeshurun et Malozemoff [63] affirment qu'un tel comportement est compatible avec un mécanisme de piégeage des vortex dans des supraconducteurs ayant une faible longueur de cohérence.

Sur nos cristaux, nous vérifions la loi (1) près de T_c (figure 77a). En revanche, à plus basse température, H^* varie suivant la loi :

$$H^* = H_0^* \times \exp(-\alpha T^*) \quad (2) \quad (\text{figure 77b})$$

De Rango, Giordanengo, Tournier et col. [64] ont signalé ce même comportement sur des céramiques de $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. S'appuyant sur les travaux de Tachiki et Takahashi [65] qui ont montré que la structure très anisotrope des nouveaux matériaux supraconducteurs peut créer un fort piégeage des vortex le long de la direction c , ils suggèrent qu'une telle loi traduit la destruction de la supraconductivité dans les plans BiO , qui est induite à plus basse température par effet de proximité des plans supraconducteurs CuO . Ces travaux sur les phases $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10}$

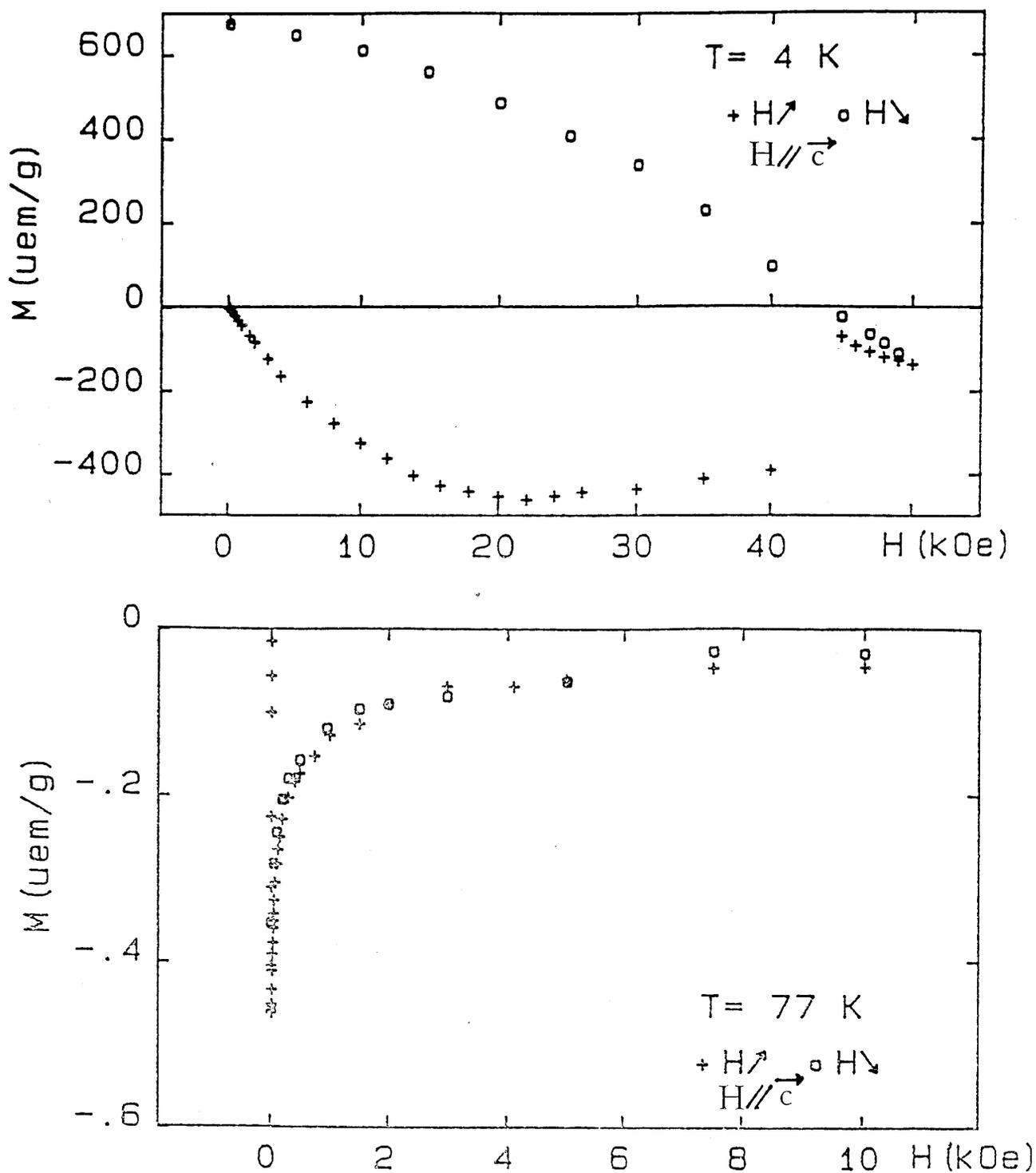


Figure 76: Aimantation d'un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ en fonction du champ magnétique, en champ croissant puis décroissant. L'aimantation est irréversible à 4K, et réversible à 77k.

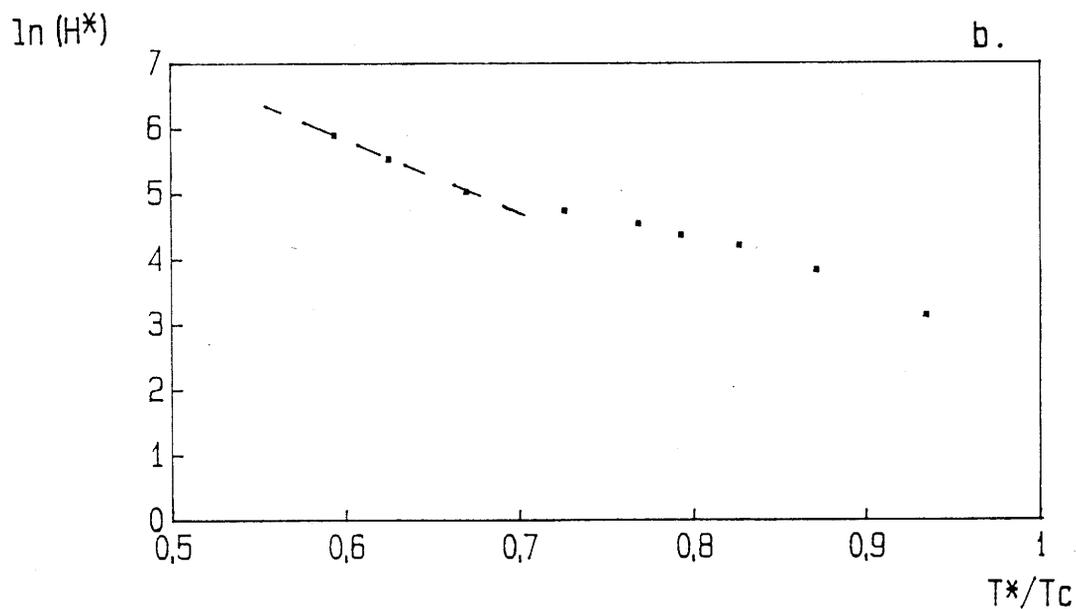
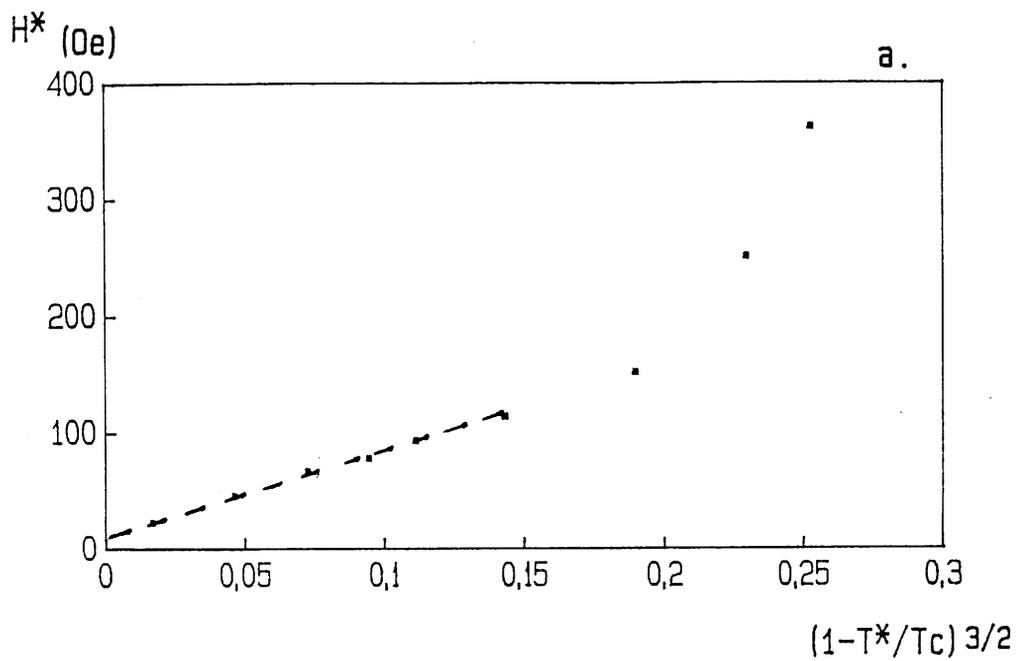


Figure 77: Ligne d'irréversibilité H^*, T^* .

a- près de T_c , H^* suit la loi $H^* = H_0^* (1-T/T_c)^{3/2}$

b- loin de T_c , H^* suit la loi $H^* = H_0^* \exp(-\alpha T^*)$

et sur nos cristaux de Tl-Ba-Ca-Cu-O feront l'objet de la thèse de
B.Giordanengo.

III.6.2. Susceptibilité alternative

Les caractérisations magnétiques par susceptibilité alternative de phases supraconductrices à haute température critique ont fourni de nombreux résultats sur ces matériaux : détermination de la température critique, du courant critique, du volume supraconducteur. L'existence de domaines de composition, ainsi que de relations entre microstructure et propriétés de transport ont pu être établies par cette méthode [66,67].

Comme l'ensemble des mesures de type magnétique, cette technique non destructive ne nécessite pas de contact au niveau de l'échantillon. Elle permet de plus d'appliquer des champs alternatifs de très faible amplitude (0,01 Oe).

Le caractère alternatif du champ appliqué permet d'accéder aux composantes réelle (X') et imaginaire (X'') de la susceptibilité

$$X_{ac} = X' - iX''$$

La partie réelle renseigne sur la transition supraconductrice (volume supraconducteur dans le cas d'échantillon homogène, température critique).

La partie imaginaire reflète plus spécifiquement les pertes d'énergie magnétique [68,69]; elles sont causées par les mouvements des vortex dans l'échantillon.

Cette méthode de mesure a été développée au sein du LCS en collaboration avec K.Frölich et P.Dordor. Ma contribution en ce domaine a porté plus particulièrement sur la modélisation de la cellule de mesure et sur la simulation informatique de ses performances.

III.6.2.1. Principe de mesure.

L'interaction magnétique entre deux bobines couplées s'exprime par leur coefficient de mutuelle inductance. Lecuyer [70] a clairement montré

la relation liant la variation de la mutuelle M , résultant de l'introduction d'un échantillon dans l'un des bobinages, à la susceptibilité X du matériau étudié:

$$\Delta M = k \times \Delta X$$

III.6.2.2. sonde de mesures.

La sonde de mesure peut être décomposée en deux :

- une bobine externe dite primaire, parcourue par un courant sinusoïdal, crée un champ excitateur alternatif.
- une bobine secondaire composée de deux enroulements identiques et coaxiaux, mais bobinés en sens contraire.

En l'absence d'échantillon, la tension mesurée aux bornes du secondaire est nulle, tout au moins si les enroulements sont parfaitement symétriques. Cette configuration augmente la sensibilité électronique de la mesure.

La présence de l'échantillon dans l'un des deux enroulements modifie le coefficient de mutuelle inductance entre primaire et secondaire. La tension mesurée au secondaire reflète la susceptibilité apparente de l'échantillon.

III.6.2.3. sensibilité.

Nos cristaux, du fait de leur faible volume, ne délivrent qu'un faible signal magnétique. Leur étude a nécessité le développement d'une cellule de mesures de petites dimensions possédant une grande sensibilité. Divers arguments ont prévalu pour définir les dimensions de la cellule :

- plus courte est la cellule, plus grande est l'homogénéité de la température.
- un enroulement primaire nettement plus long que le secondaire favorise l'homogénéité du champ et diminue la sensibilité au

positionnement relatif des divers éléments.

- un volume secondaire petit augmente le coefficient de remplissage donc la sensibilité de la cellule.

- le nombre de spires au primaire et au secondaire doit être aussi élevé que possible, ce qui impose un diamètre de fil très petit.

Les caractéristiques géométriques de la cellule sont mentionnées dans la figure 78 et le tableau 79. La simulation de son comportement est fournie par la figure 80.

III.6.2.4. Caractéristiques du susceptomètre.

La cellule de mesure délivre une tension de déséquilibre exploitée par un pont de mesures de mutuelle inductance (ATNE PMS02). Ce dernier alimente l'enroulement primaire par un signal alternatif (fréquence comprise entre 10Hz et 50kHz) permettant d'imposer un champ dont l'amplitude est comprise entre 0,1 Oe et 150 Oe. Le pont de mesure a été modifié pour rendre programmable l'amplitude du champ exciteur.

La température de la cellule de mesure est imposée par un enroulement chauffant, non selfique, bobiné autour du primaire. Un régulateur interfacé (Oxford ITC4) commande la puissance délivrée.

L'équipement peut être indifféremment plongé dans un réservoir d'azote ou d'hélium liquide autorisant un domaine de mesure compris entre 4K et 300K. Les enroulements sont séparés de la source froide par une enceinte en verre.

Le susceptomètre ainsi réalisé possède une résolution théorique permettant de suivre les variations d'un volume supraconducteur aussi petit que $1,5 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3$.

Ce dispositif, intégralement automatique, s'est révélé très performant pour l'étude des céramiques supraconductrices [67] et des monocristaux de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [66].

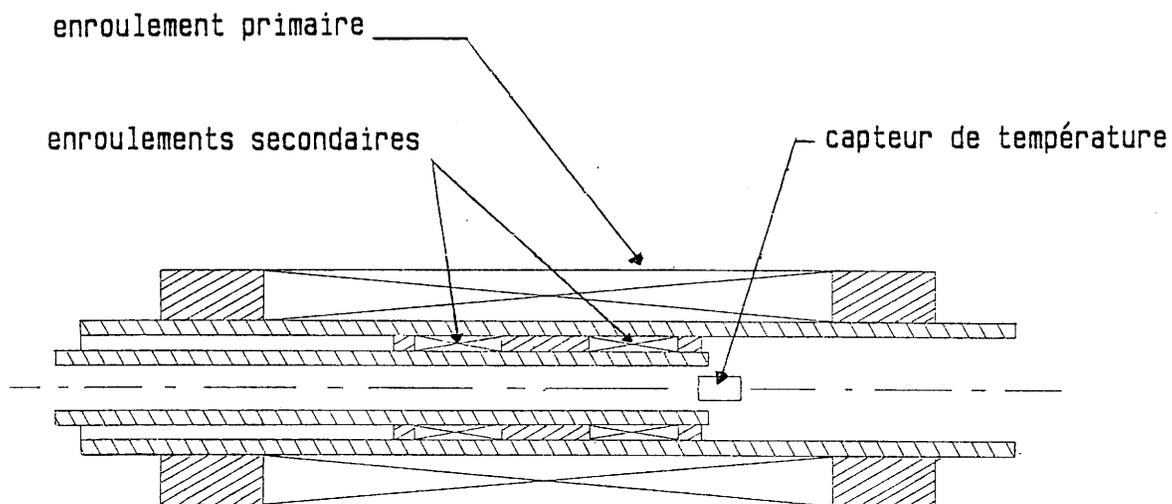


Figure 78: Schéma de la cellule de mesures du susceptomètre alternatif.

	Primaire	secondaire
Longueur	40 mm	2*6 mm
diamètre interne	9 mm	4,4 mm
diamètre externe	11,7 mm	5,30 mm
diamètre du fil de cuivre	150 μm	30 μm
Nombre de spires	2236	1310

Tableau 79: Caractéristiques géométriques de la cellule de mesures.

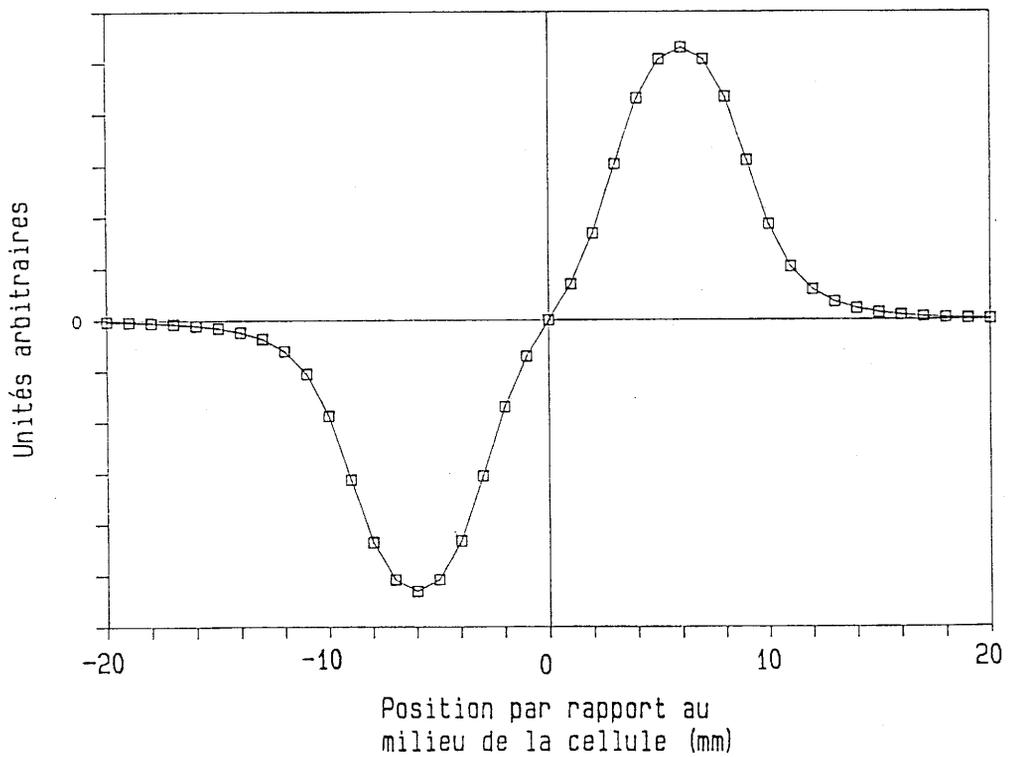
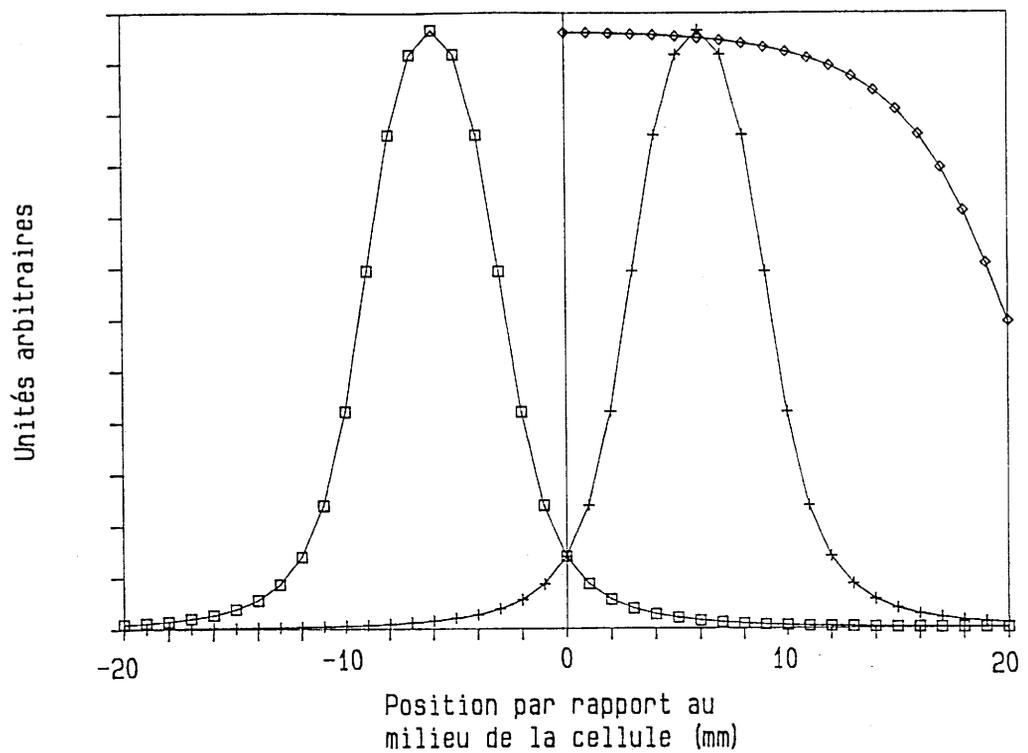


Figure 80: Simulation de la réponse de la cellule de mesures.

- a. \diamond Champ magnétique créé par le primaire.
 \square et $+$ Réponses des deux enroulements secondaires en fonction de la position dans la cellule d'un échantillon ponctuel.
- b. Réponse globale de la cellule.

Dans le cas des cristaux d'oxydes à base de thallium dont le volume est nettement plus petit (de 10 à 50 fois) que ceux de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, la contribution de la dérive thermique de la cellule ne peut être négligée devant le signal utile. Lorsque la gamme de températures explorées recouvre largement le domaine de la transition supraconductrice, il est possible de paramétrer la dérive de la ligne de base à l'aide d'un développement polynômial. Celle-ci peut être soustraite aux points expérimentaux (figure 81).

III.6.2.5. Evaluation du courant critique J_c

Selon le modèle de l'état critique développé par Bean [71], la densité de courant critique $J_c(T)$ peut être évaluée à partir de la température à laquelle se situe le maximum de X'' . D'après cette approche théorique, et pour un échantillon cylindrique placé dans un champ magnétique orienté parallèlement à son axe \vec{c} , les pertes d'énergie sont maximales lorsqu'un courant égal au courant critique circule dans tout le volume de l'échantillon. J_c s'écrit alors:

$$J_c = H_s / (\mu_0 R)$$

où R est le rayon de l'échantillon et H_s le champ à sa surface.

Gomöry et Lobotka [72] ont montré que la valeur maximale théorique de X'' est de 0,21 (SI) et qu'alors X' vaut -0,33 (SI). Dans ces conditions, ils estiment le champ en surface à partir du champ appliqué H_a , au moyen de la relation:

$$H_s = H_a \times (1-2n/3) / (1-n)$$

où n est le facteur démagnétisant de l'échantillon. Dans le cas d'échantillons céramiques [67], un accord qualitatif a été observé entre les amplitudes des densités de courant critique estimées par cette technique et par une méthode directe.

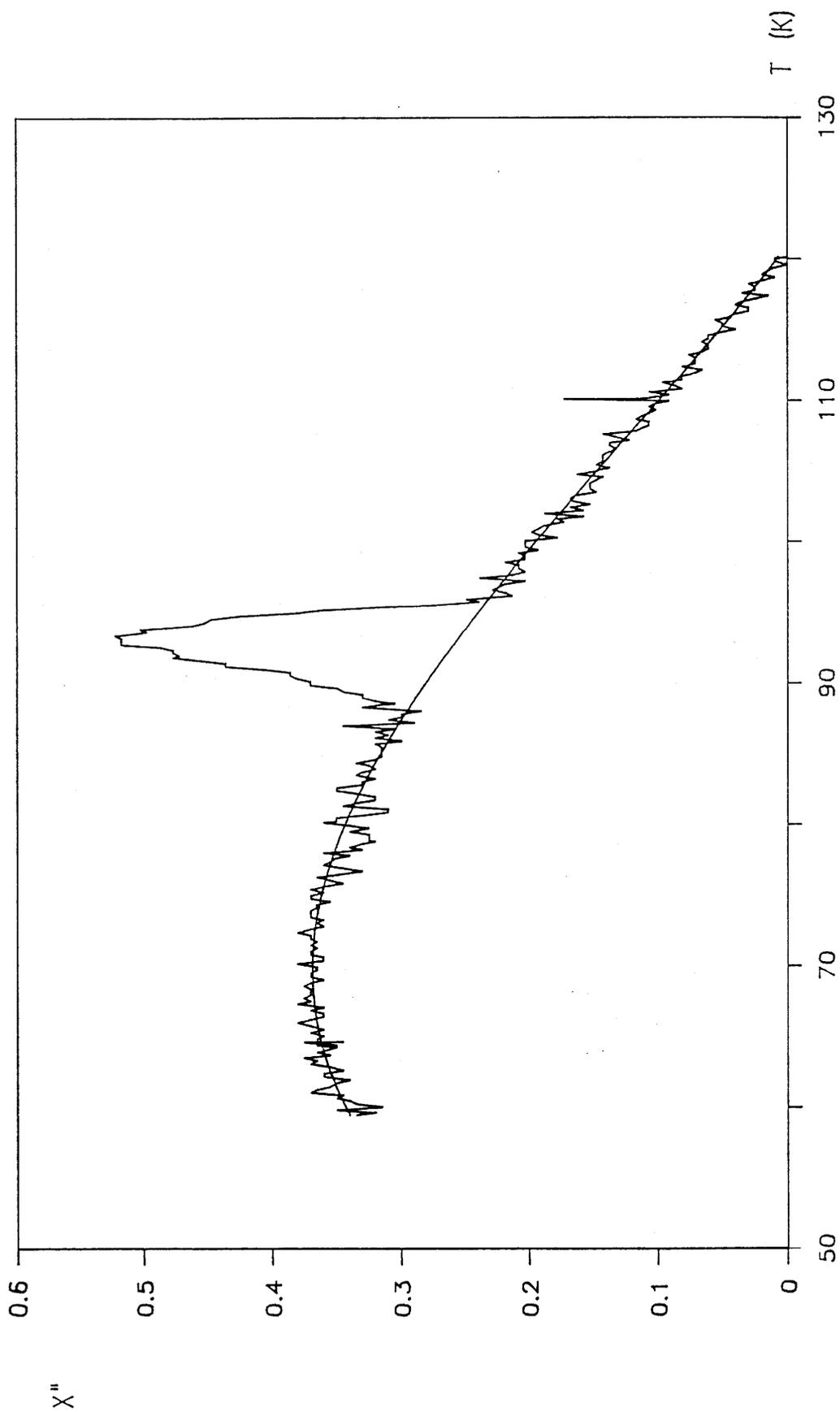


Figure 81: Courbe $X''=f(T)$ où se superposent le signal d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et la dérive thermique de la cellule de mesures. Cette ligne de base peut être approximée par un développement polynômial.

III.6.2.6. Résultats expérimentaux

Les susceptibilités alternatives de cristaux des phases 1212, 1223, 2201 et 2212 ont été enregistrées sous des champs excitateurs de 1 Oe, 5 Oe et 10 Oe à une fréquence de 333Hz (figures 82 à 85). Le champ magnétique est dans tous les cas parallèle à l'axe \bar{c} des cristaux. La difficulté d'appréciation du coefficient de champ démagnétisant conduit parfois à surévaluer la partie réelle X' de la susceptibilité, qui peut alors sembler excéder -1 (figure 84 et 85).

Les températures critiques et les largeurs de transition mesurées sont reportées au tableau 86. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées sous un champ magnétique continu (cf tableau 67). Les largeurs de transition augmentent avec le champ magnétique appliqué; elles sont relativement importantes pour des monocristaux. Cependant, comme nous l'avons évoqué précédemment, leurs facteurs démagnétisants avoisinant 0,8, l'amplitude du champ à la surface du cristal peut atteindre 5 fois celle du champ appliqué (soit 5 Oe, 25 Oe et 50 Oe selon les courbes). L'élargissement des transitions observées par susceptibilité alternative s'explique en partie par l'importance du champ en surface par rapport au premier champ critique.

La température critique (T_c onset) semble invariante avec H_a . Ce phénomène peut être expliqué par la variation rapide de H_{c2}^{\parallel} en fonction de la température au voisinage de la transition. En effet pour la phase 1212, la dérivée $(dH_{c2}^{\parallel}/dT)_{T_c}$ estimée par Iwasaki et al. [73], est de l'ordre de $2 \cdot 10^3$ Oe/K pour la phase 1212. La variation théorique de la température critique pour des champs excitateurs compris entre 1 Oe et 10 Oe serait voisine de $5 \cdot 10^{-3}$ K, ce qui reste inférieure à la résolution des mesures.

Vu la taille des cristaux et les difficultés rencontrées dans la réalisation des contacts ohmiques, seule une méthode indirecte comme la susceptibilité alternative pouvait permettre la détermination du courant

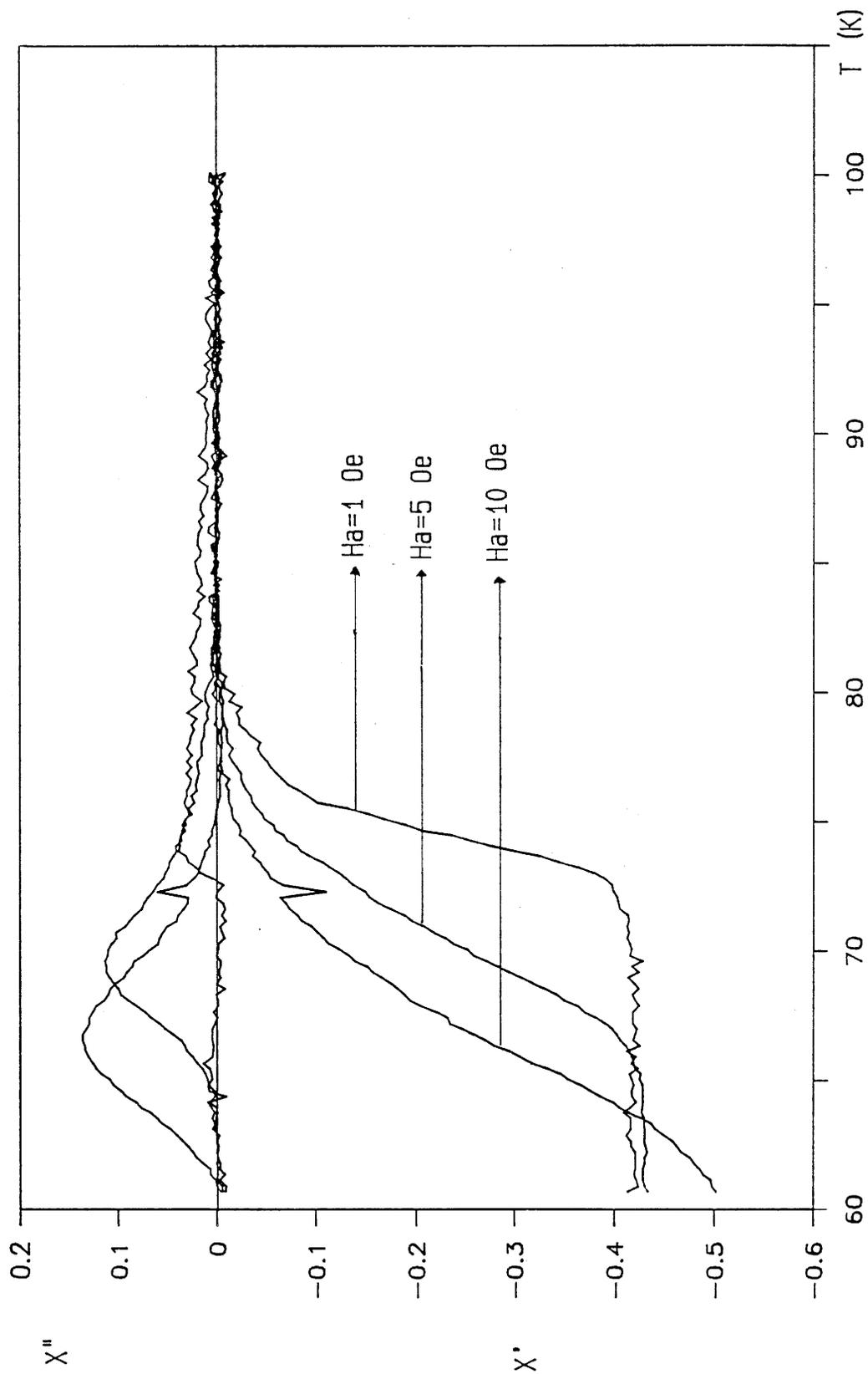


Figure 82: Susceptibilité alternative d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ en fonction de la température.

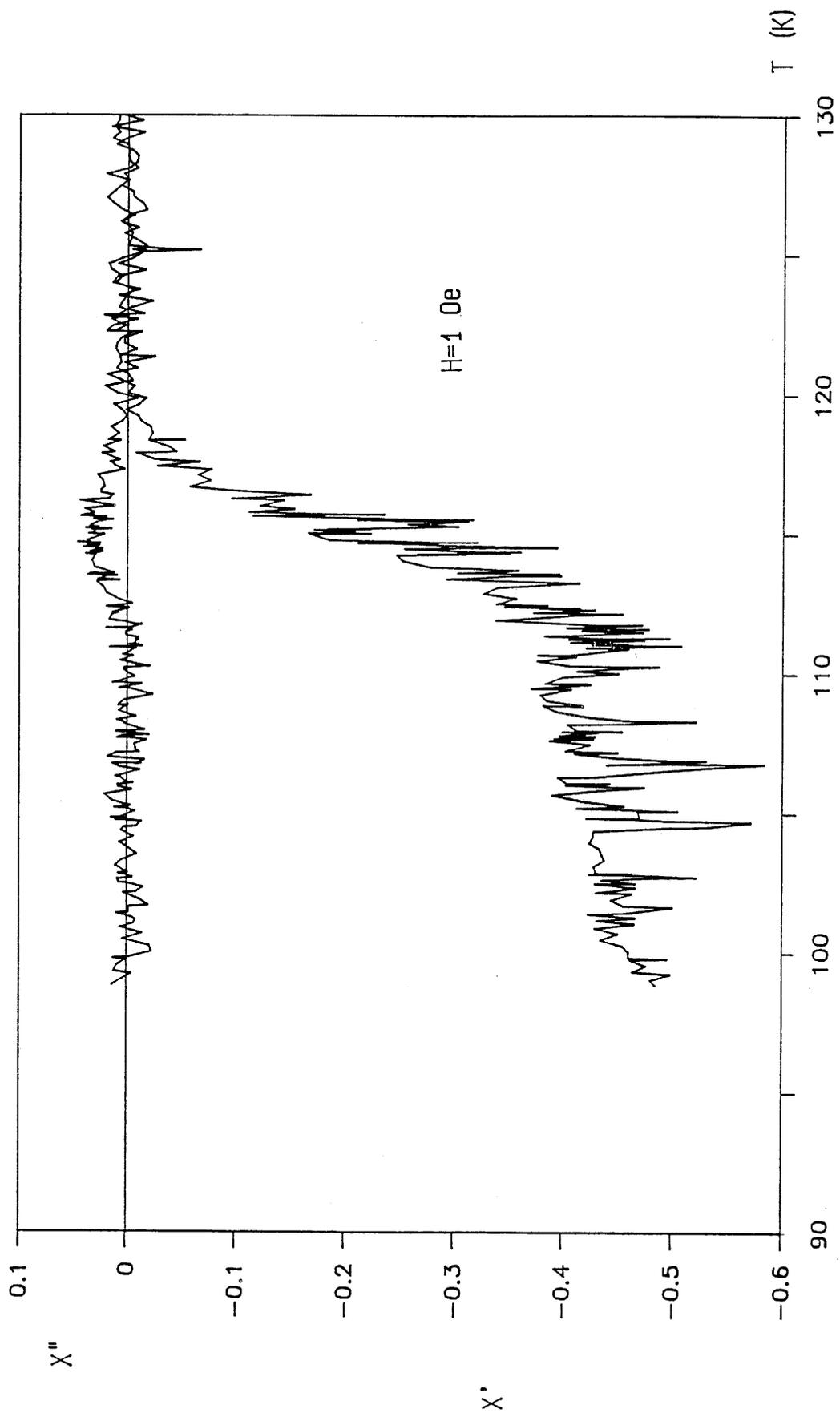


Figure 83: Susceptibilité alternative d'un cristal de $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ en fonction de la température.

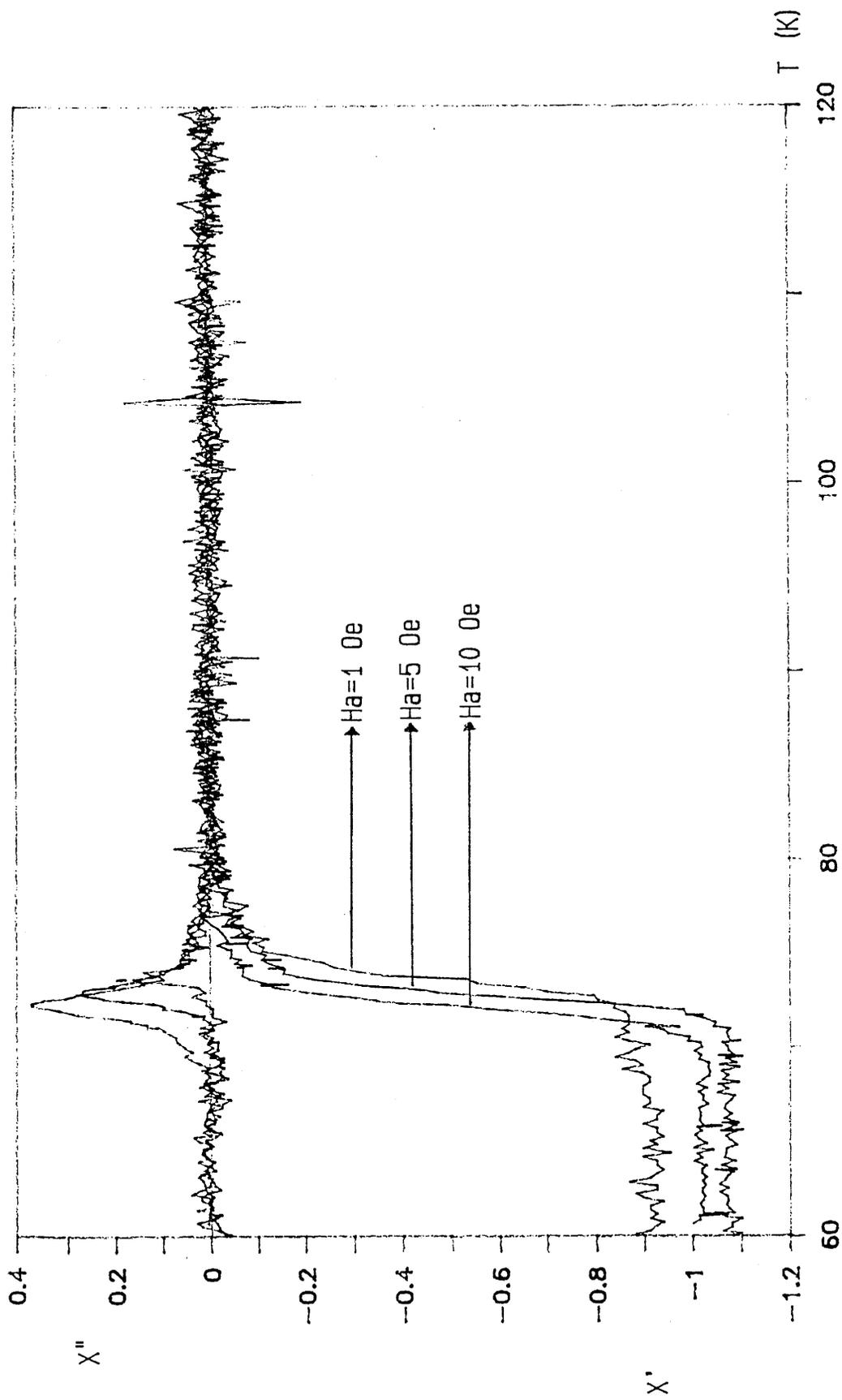


Figure 84: Susceptibilité alternative d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ en fonction de la température.

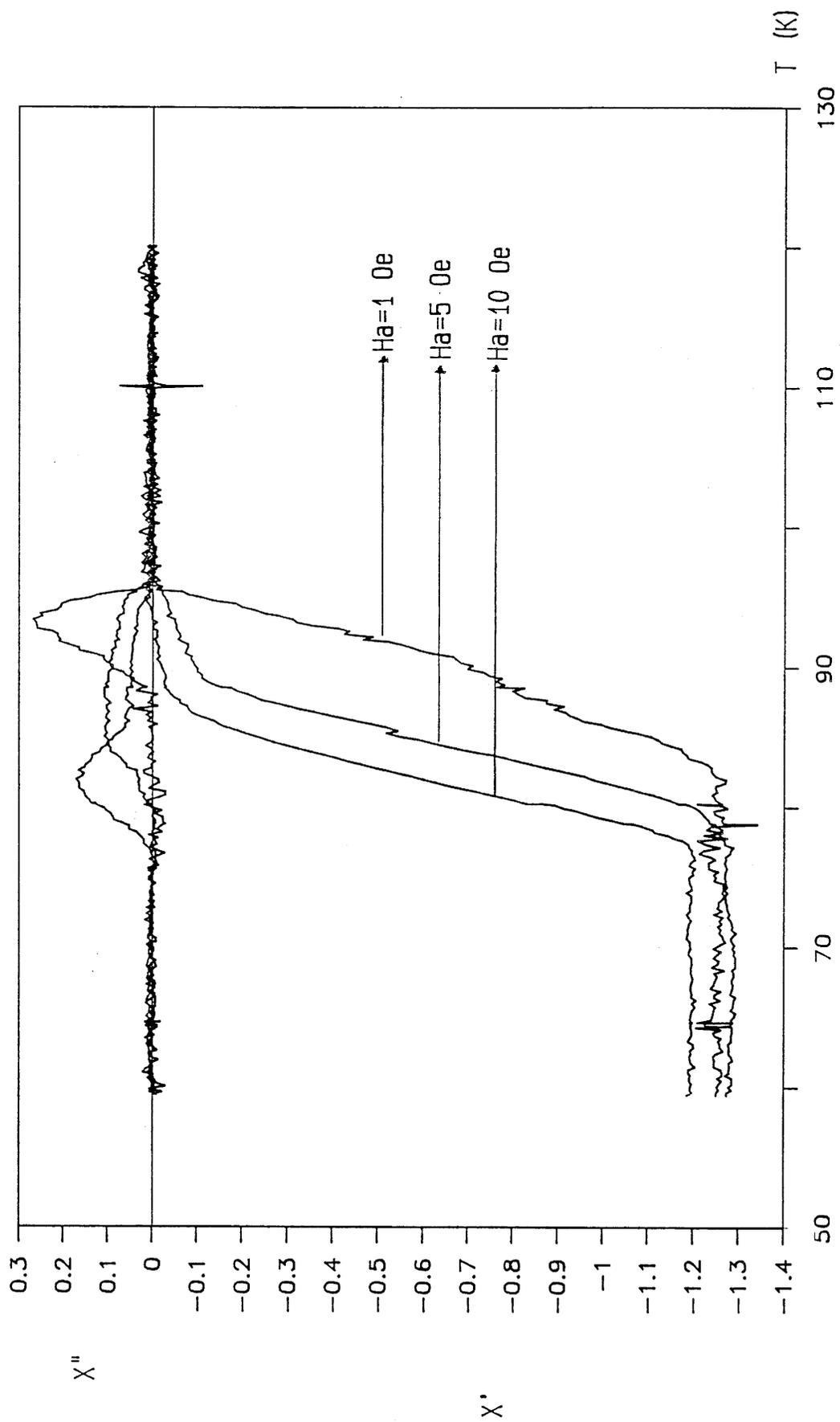


Figure 85: Susceptibilité alternative d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ en fonction de la température.

Cristal Phase	Température critique Tc (K)	Champ appliqué Ha (Oe)	largeur de transition (K)
T148 c2 1212	80	1	7
		5	15
		10	19
T123 c1 1223	120		
		10	19
T135 c7 2201	79	1	7
		5	8
		10	10
T112 c25 2212	93	1	5
		5	12
		10	16

Tableau 86: Température critique et largeur de transition mesurées par susceptibilité alternative sur des monocristaux de phases du système Tl-Ba-Ca-Cu-O.

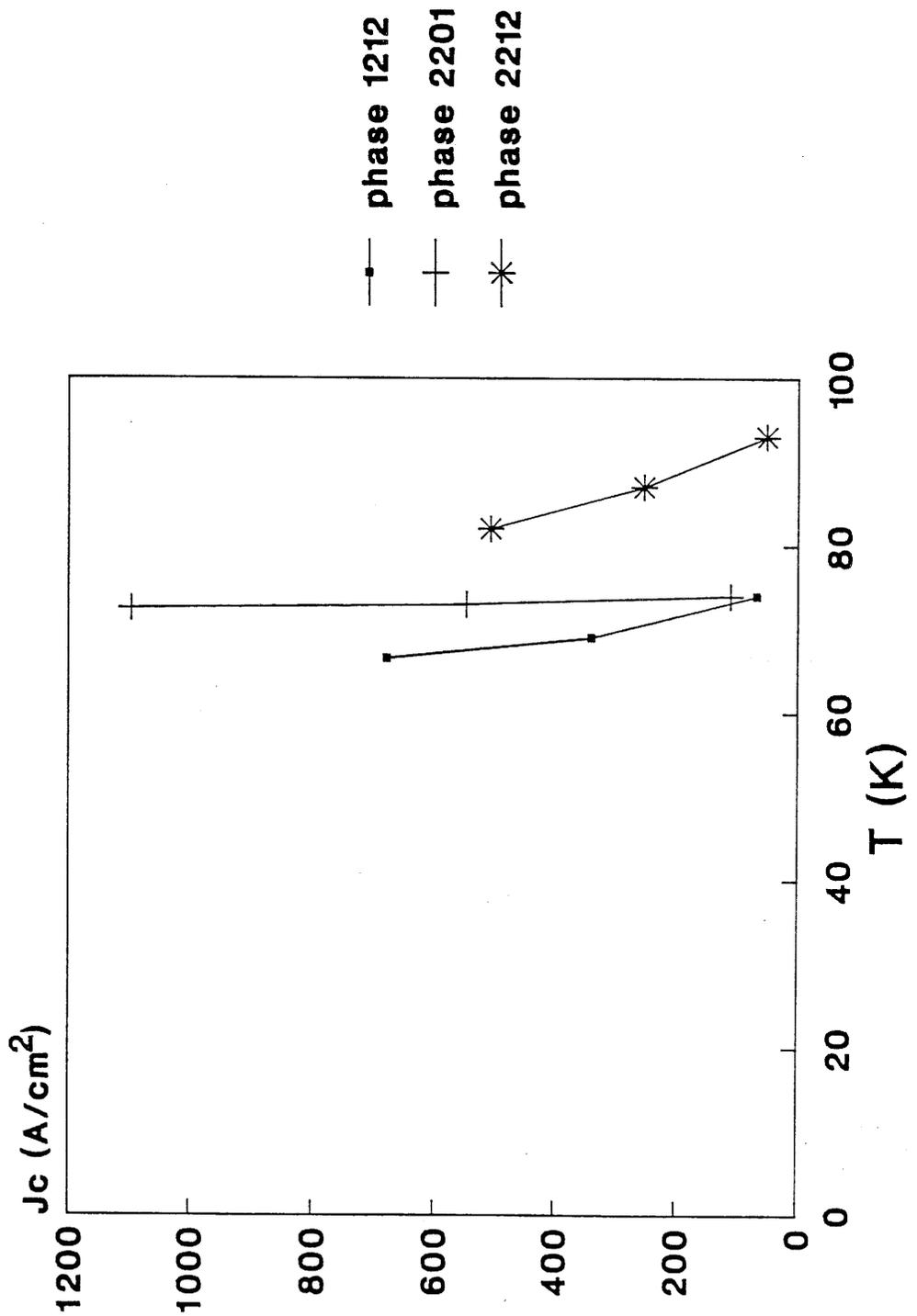


Figure 87: Variation des densités de courant critique dans des cristaux des phases $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$, $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$, et $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$.

critique J_c . Le courant critique des cristaux étudiés (1212, 2201 et 2212) a été estimé près de T_c en se basant sur le modèle de l'état critique (figure 87).

Une valeur apparente du premier champ critique $H_{ac1}^{||}$ peut être déduite à partir des mesures de susceptibilité alternative (en toute rigueur, H_{c1} ne peut être déterminé qu'à l'équilibre, et n'est donc pas accessible par une technique alternative). En effet, le cristal devient totalement écranté ($X' = -1$) lorsque le champ magnétique est égal à $H_{ac1}^{||}$. Comme dans l'état normal, les pertes magnétiques sont nulles ($X'' = 0$); le champ magnétique en surface du cristal est alors relié au champ appliqué par la relation:

$$H_i = H_a / (1-n).$$

Les valeurs de $H_{ac1}^{||}$ déduites des figures 82 à 87 sont récapitulées à la figure 88. Malgré une certaine imprécision de l'estimation du facteur démagnétisant et pour la phase 2212, elles sont comparables avec celles mesurées au magnétomètre à extraction (cf figure 68).

La réponse d'un cristal de la phase 2212 (figure 85), présente une seule transition quand le champ exciteur est faible, et deux transitions pour des champs d'amplitudes plus élevées (5 Oe et 10 Oe). Dans ce dernier cas la courbe $X'' = f(T)$ peut être déconvoluée en deux pics associés aux deux pentes observées sur les variations de X' . Nous interprétons ce phénomène en considérant la présence d'une couche proche de la surface possédant un courant critique plus élevé que celui du coeur du cristal. Lorsque le champ appliqué H_a est faible (1 Oe), les courants circulant dans cette couche écrantent totalement le coeur de l'échantillon; la courbe obtenue révèle alors une transition unique. Pour des champs d'amplitudes plus élevées, les courants dans la couche externe ne suffisent plus à écranter parfaitement le coeur de l'échantillon qui, plongé dans l'état mixte, devient le siège de pertes magnétiques. Ce phénomène se traduit par l'apparition de la deuxième transition observée à plus basse température.

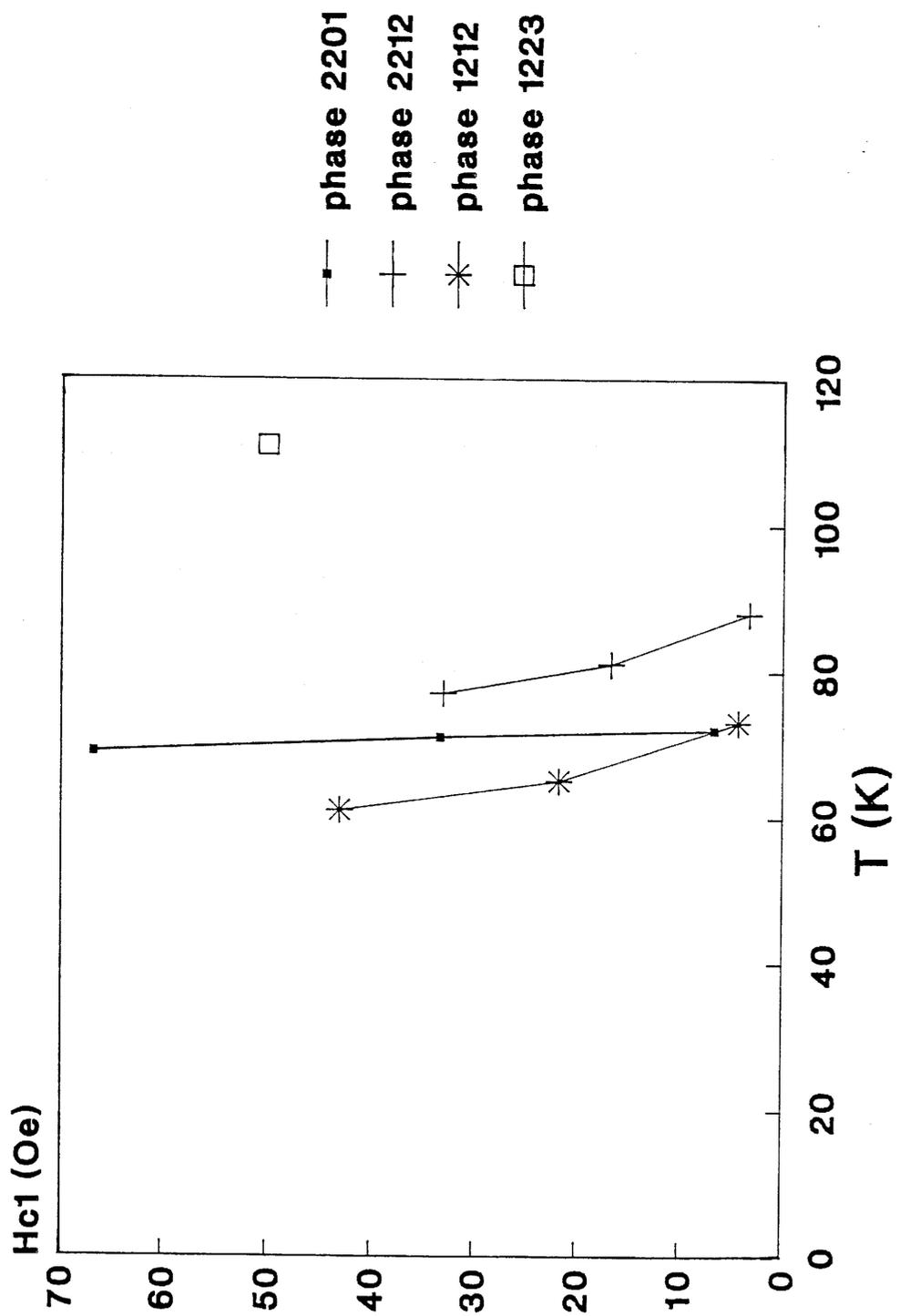


Figure 88: Variation du premier champ critique H_{c1} dans des cristaux des phases $Tl_4Ba_2Ca_1Cu_2O_7$, $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$, $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$, et $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$.

Les mesures de transport (cf. chapitre III.5.) ont révélé que les cristaux possèdent une couche superficielle où la supraconductivité est faible, alors que les caractérisations par susceptibilité alternative montrent l'existence au voisinage de la surface du cristal d'une couche possédant une plus forte densité de courant critique. Ces deux résultats ne sont cependant pas incompatibles. Bourgault et al [74] ont mis en évidence, par bombardement ionique sur des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, un maximum de la densité de courant critique en fonction du nombre de défauts du réseau cristallin. Une telle situation pourrait résulter de la compétition entre l'augmentation des forces d'ancrage des vortex (et donc de J_c) d'une part, et la diminution de la température critique d'autre part.

Le comportement des cristaux pourrait être expliqué par :

- l'existence en surface d'une couche présentant un nombre de défauts supérieur au nombre optimum, et dont les propriétés supraconductrices sont très dégradées.
- plus en profondeur, une couche du cristal avec un nombre de défauts proche du nombre optimum, conduisant alors à une valeur maximale de la densité de courant.
- enfin une zone centrale au coeur du cristal dont le nombre de défauts est inférieur au nombre optimal.

Au chapitre IV, nous verrons qu'il peut exister des gradients de composition en thallium dans les cristaux de 2212 selon leur histoire thermique. Les variations du taux en thallium dans les cristaux contribuent aux défauts du réseau cristallin et peuvent expliquer en partie le comportement observé en susceptibilité alternative.

CHAPITRE IV

TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LES

PHASES Tl-Ba-Ca-Cu-O

Il était intéressant d'étudier l'influence de la teneur en oxygène de nos monocristaux sur la température critique. Toutefois une telle investigation ne présente un intérêt que si le taux en oxygène est mesuré avec précision, afin d'établir une corrélation significative avec les évolutions de T_c . Or, la précision des dosages de l'oxygène par les techniques d'EPMA ou d'EDAX n'étant pas suffisante, et la masse des monocristaux obtenus à ce jour ne permettant pas des titrations par iodométrie, nous n'avons pas envisagé, au titre de ce mémoire, un tel développement. Nous résumerons les principaux résultats obtenus dans la littérature sur céramiques. Par contre, une étude de la décomposition et de l'évolution de la phase 2212 en température et sous divers atmosphères gazeuses a été effectuée et terminera ce chapitre.

IV.1. Effet du recuit.

De nombreux auteurs ont étudié le comportement des phases TlBaCaCuO après des traitements thermiques propres à modifier leur teneur en oxygène. Les propriétés supraconductrices de ces phases se sont révélées dépendantes de ces traitements, mais les résultats semblent souvent contradictoires.

Hervieu et al [15] préparent des céramiques des composés 1212 et 2201 en tube scellé sous atmosphère d'oxygène. Les échantillons sont respectivement supraconducteur dès 50K et non supraconducteur. Un recuit sous courant d'argon améliore leurs propriétés, les températures critiques passant à 65K et 30K. D'autres auteurs [28,75,76] montrent une évolution analogue pour des céramiques de 2201 (préparation: entre 800°C et 900°C, à l'air ou sous oxygène).

Un comportement opposé est rapporté pour les phases 2212 [47] (préparation: 900°C sous oxygène) et 2223 [77] (préparation: 850°C sous oxygène en tube scellé). Autre exemple, un recuit sous argon à 677°C fait

chuter la température critique de céramiques de 2212 de 108K à 79K. Un traitement thermique ultérieur sous oxygène la restaure jusqu'à 105K. Venturini et al [78] évoquent un comportement plus complexe de monocristaux de cette phase (préparation: 950°C sous air), des recuits sous vide ou sous oxygène à 600°C faisant varier la température critique dans des sens différents selon les cristaux.

Martin et al [79] observent une augmentation des températures critiques des composés 2212, 1212 et 1223 (préparation: entre 780°C et 880°C sous oxygène et en tube scellé) après un recuit à 400°C sous oxygène comme après un recuit sous argon. Ils associent dans les deux cas cette augmentation de T_c à une perte en oxygène de la céramique comme le montreraient les pertes de poids constatées par micro-thermogravimétrie.

Manthiran et al [28] proposent comme explication de ces résultats dispersés, la volatilisation d'une partie du thallium au cours des recuits (au moins dans les composés à bicouches de thallium). Ils constatent ainsi une perte de thallium dès 70°C sous oxygène dans la phase 2201. Certains auteurs [79] observent une dégradation des céramiques dès 400°C avec départ d'oxyde de thallium. D'autres signalent une perte de poids conséquente pour des températures de recuit de l'ordre de 600°C-650°C [47,76,78]. Manthiran et al [28] dosent simultanément la teneur en thallium et en oxygène de leurs phases. Ils constatent l'existence d'une solution solide $Tl_{2-x}Ba_2CuO_{6-y}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$. Toutefois, le calcul de la valence formelle du cuivre dans leurs préparations est toujours inférieure à +2 si l'on suppose la valence du thallium égale à +3. Ils proposent donc, pour expliquer l'existence de la supraconductivité, un mécanisme d'oxydation du cuivre par le thallium du fait du recouvrement des bandes $6s$ du thallium et $d_{x^2-y^2}$ du cuivre.

De ces résultats souvent contradictoires, nous retirons pour notre part certains renseignements:

- l'importance de la composition initiale de l'échantillon céramique ou du cristal avant recuit.

- le comportement des phases à monocouche et bicouches de thallium signifie que les changements de composition au cours des recuits ont lieu au niveau de ces couches intermédiaires. Ils agissent sur la supraconductivité par un transfert de charge entre les plans CuO_2 et les plans de type NaCl.

- il existe pour chaque composition une concentration optimale en oxygène correspondant à un transfert de charge et une valence formelle du cuivre supérieure à 2 conduisant pour l'échantillon considéré à une température critique maximum.

- un départ du thallium des phases à double couches et ceci dès une température relativement basse, aussi avons-nous envisagé de préciser ce phénomène à une température de 670°C et pour divers temps de recuit sur monocristaux.

IV.2. Etude de la décomposition de la phase 2212

Si la phase YBCO présente un domaine d'existence large en composition ($\text{O}_6\text{-O}_7$) et en température (décomposition au voisinage de 1000°C), il n'en est pas de même pour les phases au thallium. Nous avons déjà signalé que plusieurs auteurs observent une dégradation de leurs échantillons au cours de traitements de recuit, et que l'existence d'une solution solide $\text{Tl}_{2-x}\text{Ba}_2\text{CuO}_{6-y}$ avec $0 \leq x \leq 0.5$ a été proposée (ces bicouches étant en quelque sorte métastables selon ces auteurs [28]).

Nous avons étudié l'influence de traitements thermiques sur quelques uns de nos monocristaux provenant d'un même bain de croissance (référéncé T112) correspondant à la composition nominale 2212. Ces cristaux ont subi des recuits à 670°C et 678°C durant 24 heures et 48 heures,

sous atmosphère d'argon ou d'oxygène (les conditions exactes sont précisées au tableau 89).

Après traitement, différentes caractérisations ont été effectuées:

- analyse de la surface par microsonde électronique.
- analyse du coeur des cristaux après fracture par microspectrométrie Raman.
- détermination des paramètres cristallins à la chambre guinier (cristaux broyés).
- détermination de la température critique par susceptibilité alternative.

Une première observation des cristaux après la phase de recuit révèle un état de surface dégradé (cf chapitre 3.3.1. figure 33); L'analyse chimique montre une perte conséquente de thallium au voisinage de la surface, qui augmente avec la durée du recuit: ainsi près de la moitié du thallium est partie après le traitement 2 ce qui conduit à une formulation chimique proche de celle de la phase 1212, et le traitement 4 entraîne la disparition quasi totale de ce cation à la surface du cristal. De même un recuit de 24 heures à une température légèrement plus élevée (traitement 5) se traduit également par un départ quasi-total du thallium en surface. La volatilisation du thallium dépend donc de la température de recuit, mais également de la durée de celui-ci. Elle doit en outre dépendre de la pression partielle en oxygène P_{O_2} .

Les cristaux sont fracturés en deux parties et les spectres Raman des surfaces propres ainsi créées ont été enregistrés (figure 90). Ils caractérisent le coeur des cristaux. Aucun changement notable des fréquences Raman n'est observé à la précision des mesures près pour les traitements thermiques 2 et 3, par rapport à celles d'un cristal brut. On peut noter cependant une exaltation de l'intensité des deux bandes de hautes fréquences après traitement sous oxygène. Ces bandes correspondent aux

n	Traitements thermiques	Paramètres de maille (Å)	Analyse chimique de surface (EPMA)				température critique (X_{ac}) (K)
			Tl	Ba	Ca	Cu	
1	cristaux bruts	3, 861 (1) 29, 413 (5)	1, 82	1, 92	0, 64	2, 00	96
2	recuit Ar 24h 670 °C	3, 858 (1) 29, 366 (5)	1, 13	1, 98	0, 84	2, 00	106
3	recuit Ar 24h 670 °C +recuit O ₂ 24h 670 °C	3, 857 (1) 29, 314 (5)					
4	recuit Ar 24h 670 °C +recuit O ₂ 24h 670 °C +recuit Ar 48h 670 °C	3, 847 (1) 12, 718 (5)	0, 03	2, 01	0, 70	2, 00	
5	recuit Ar 24h 678 °C	3, 856 (1) 29, 260 (5)	0, 23	2, 02	0, 75	2, 00	107

Tableau 89: Paramètres de maille, analyse chimique et température critique de cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ après divers traitements thermiques. Tous ces cristaux proviennent de la même expérience de croissance (T112).

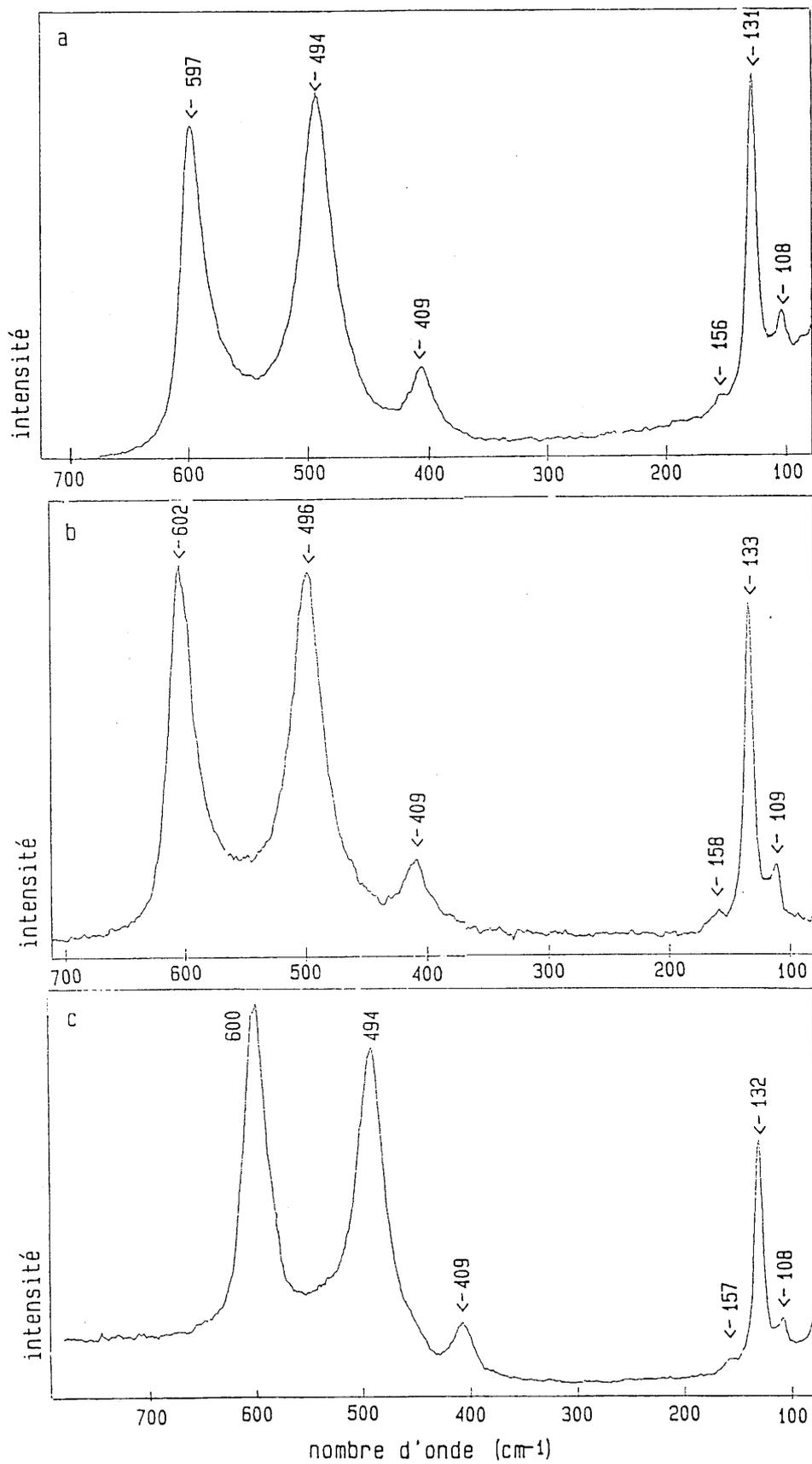


Figure 90: Spectres Raman polarisés $Y(ZZ)\bar{Y}$ d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ ayant subi les traitements thermiques : 1 (figure a), 2 (figure b), 3 (figure c).

vibrations des atomes d'oxygène O2 et O3 constituant le polyèdre de coordination du thallium (cf chapitre 3.4). L'augmentation de leurs intensités peut être interprétée par un nombre croissant d'atomes vibrant, et serait ainsi significative d'un enrichissement des cristaux en oxygène, les oxygènes supplémentaires se localisant dans les sites O2 ou O3.

Une des caractéristiques principales de cette étude est la conservation au coeur des cristaux de la structure de la phase initiale de type 2212. Elle a été confirmée par diffraction des rayons X dans les cas 2, 3 et 5 (tableau 89). Les raies caractéristiques de la phase 2212 sont conservées. Toutefois le paramètre c subit une diminution sensible avec la température et la durée du recuit.

On note également un accroissement d'environ 10K de la température critique après recuit sous argon (cas 2 et 5, figure 91). Deux explications peuvent rendre compte de ce phénomène; soit la variation de la teneur en thallium et en oxygène qui pourrait ajuster la valence mixte du cuivre, soit un meilleur recouvrement entre la bande 6s du thallium élargie du fait de la diminution du paramètre de maille c , et la bande $d_{x^2-y^2}$ du cuivre.

La conservation de la structure cristalline originelle au coeur des cristaux et la forte diminution du taux de thallium à leurs surfaces suggèrent l'existence d'un gradient de composition.

L'analyse des cristaux ayant subi le traitement 4 est particulièrement intéressante: nous avons précédemment signalé la disparition du thallium au voisinage de la surface. L'analyse par micro-Raman à coeur (figure 92) montre une seule bande à haute fréquence vers 520cm^{-1} et à basse fréquence une bande vers 116cm^{-1} , caractéristiques de la phase 1212. Le spectre de rayons X confirme l'apparition de la phase 1212 avec un paramètre c de $12,798\text{\AA}$ (tableau 89). Les échantillons ne sont alors plus monocristallins, mais composés de plusieurs lamelles ayant des axes \bar{c}

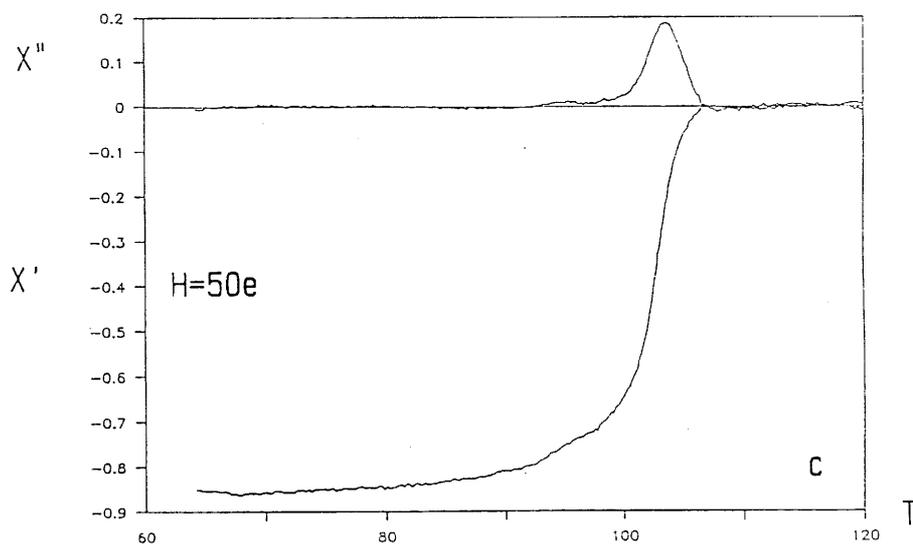
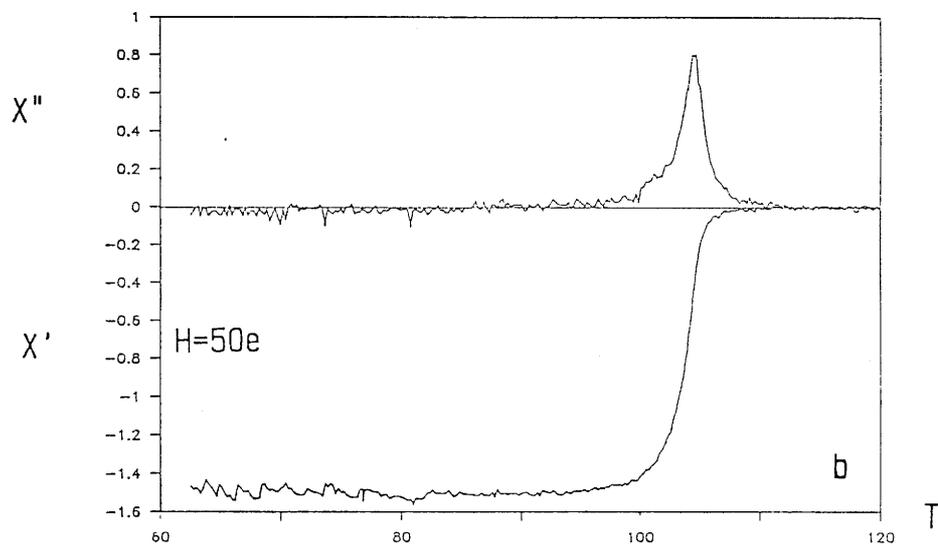
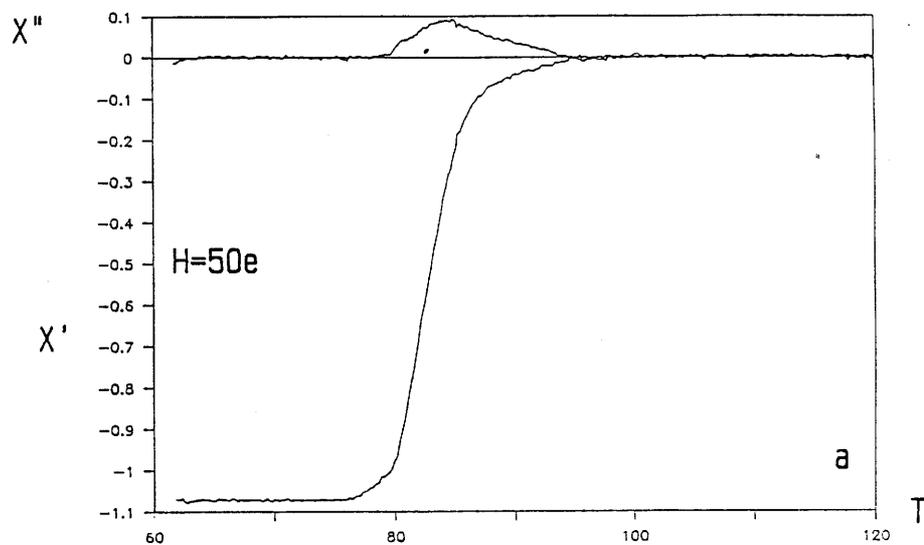


Figure 91: Susceptibilité alternative de cristaux de Tl₂Ba₂Ca₁Cu₂O₈ ayant subit les traitements thermiques : 1 (figure a), 2 (figure b), 5 (figure c).

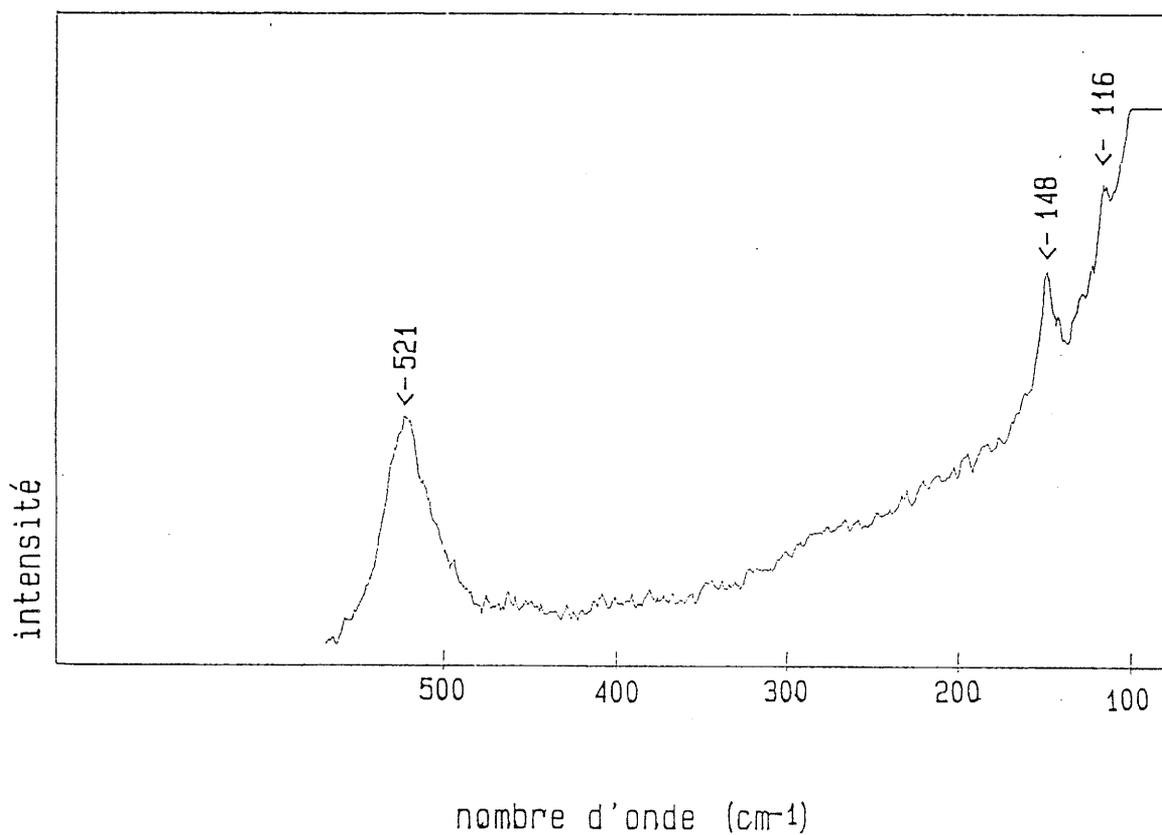
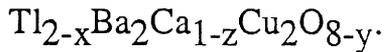


Figure 92: Spectre Raman polarisé $Y(ZZ)\bar{Y}$ d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ ayant subi le traitement thermique 4.

faiblement désorientés entre eux.

Ces résultats montrent sans ambiguïté le départ d'oxyde de thallium au cours des traitements thermiques. On peut donc envisager deux stades :

- un départ d'oxyde de thallium tout en conservant la structure originelle 2212 impliquant l'existence d'une solution solide



- le départ d'oxyde de thallium se poursuit jusqu'à élimination totale d'un plan de la double couche et apparition de la phase 1212. Ce changement de phase nécessite le glissement d'une partie de la maille d'un vecteur $(\vec{a} + \vec{b})/2$. Ce déplacement mécanique et les contraintes qui l'engendrent expliquent la transformation d'un échantillon initialement monocristallin en un assemblage de plaquettes empilées selon l'axe \vec{c} .

Des recuits prolongés et à plus haute température conduiraient au départ total du thallium et à la dégradation complète de la phase, ainsi que l'ont montrés les analyses de surface (tableau 89).

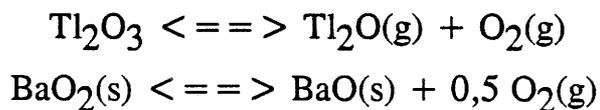
CHAPITRE V
DISCUSSION

Cinq phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O:
 $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$, $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$, $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$, $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et
 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ont été obtenues sous forme de cristaux. Leur
caractérisation par diffraction X (Weissenberg, Buerger), par micro-
spectrométrie Raman et par mesures magnétiques montre que certains sont
monocristallins. D'autre part, nous avons observé (micro-spectrométrie
Raman, mesures électriques et magnétiques) que d'autres contiennent
plusieurs phases supraconductrices épitaxiées sur des domaines de plusieurs
micromètres d'épaisseur. En fait, seule la caractérisation par diffraction X
en chambre de Weissenberg permet de différencier catégoriquement ces
deux types d'échantillons. L'étude par HREM a révélé que des
intercroissances à l'échelle de quelques mailles entre plusieurs phases
supraconductrices n'existent pas ou très rarement dans ces cristaux, alors
qu'elles sont très fréquentes dans les poudres polycristallines.

Cependant la croissance cristalline de ces phases est encore mal
maîtrisée. Ainsi les pressions partielles d'oxyde de thallium P_{Tl_2O} et
d'oxygène P_{O_2} , qui sont des paramètres importants, ne sont pas
parfaitement contrôlés. Leurs variations au cours de la croissance peuvent
rendre compte de la multiplicité des phases cristallisant au cours d'une
expérience. De même, la température maximale de travail ($955^\circ C$) est
relativement élevée. Elle n'est pas favorable à l'obtention de phases à
double couche TlO sans lacune de thallium, ainsi que l'ont montré les
analyses par EPMA; les cristaux obtenus présentent des compositions
chimiques différentes de la stoechiométrie idéale, et même des gradients de
composition.

Deux points doivent être envisagés pour l'obtention de cristaux de
meilleure qualité: travailler à des températures plus basses, et contrôler les
pressions partielles d'oxygène et d'oxyde de thallium. A cet effet, nous
envisageons dans la suite de ce travail de développer une méthode de

croissance à température constante: dans une enceinte fermée, les oxydes BaO, CaO et CuO seront dissous dans un flux en proportions choisies. Le choix de ce flux imposera la température de croissance. L'oxyde de thallium sera apporté par la phase gazeuse, et commandera la vitesse de croissance des cristaux. En des endroits convenables de l'enceinte fermée, des creusets contenant de l'oxyde Tl_2O_3 et du peroxyde BaO_2 contrôleront les pressions partielles P_{Tl_2O} et P_{O_2} , par suite des réactions de décomposition :



Une telle expérience nécessite la connaissance des équilibres thermodynamiques (annexe I), et l'utilisation d'une enceinte inerte vis-à-vis de l'oxyde de thallium vaporisé, ce qui n'est pas le cas des enceintes en silice. Un chemisage de l'enceinte par un métal précieux, or ou argent, pourrait apporter une solution à ce problème.

On peut attendre à partir de tels cristaux formés à température constante une meilleure précision des données structurales, notamment sur les positions des atomes de thallium et d'oxygène dans les plans TlO ou $(TlO)_2$. De même, la maîtrise de la composition chimique des cristaux permettra de mieux optimiser les facteurs influençant les températures critiques de ces matériaux.

A ce stade de notre étude, nous proposons sur la base de nos résultats et de ceux de la littérature, quelques remarques concernant les mécanismes envisageables pour l'existence de la supraconductivité. Au chapitre I, nous avons formulé différentes hypothèses affectant soit les plans intermédiaires TlO ou $(TlO)_2$, soit les plans perovskite. Nous discuterons séparément des phases à une ou deux couches de thallium.

En considérant les divers matériaux supraconducteurs contenant des plans de cuivre CuO_2 , on peut remarquer qu'il existe dans chaque famille une valeur optimale pour la valence formelle du cuivre c'est-à-dire un

nombre de trous optimal n_{opt} dans les bandes cuivre-oxygène. Cette valence optimale est estimée à 2,15 pour $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ et au plus à 2,33 [80] pour $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [81]. Les composés $TlBaCaCuO$ doivent également présenter un nombre de trous optimal situé dans un domaine de valeur voisin. Torardi et al [82] indiquent que la distance cuivre - oxygène dans les plans CuO_2 reflète le nombre de trous existant; ils montrent une corrélation entre cette distance Cu-O et la température critique (figure 93. Nous avons ajouté nos propres valeurs concernant les cristaux bruts de croissance sur cette figure). Si l'on s'en tient à leur diagramme, nous pouvons estimer que dans nos cristaux le nombre de trous est toujours supérieur au nombre optimal. C'est la raison pour laquelle leur température critique augmente après un traitement sous argon (cf tableau 89).

Dans le cas des monocouches de thallium, nous avons vu que pour une composition chimique idéale, la valence formelle du cuivre était +3 pour 1201, +2,50 pour 1212 et +2,33 pour 1223. En conséquence, un mécanisme de créations de trous dans la bande $d_{x^2-y^2}$ des couches CuO_2 n'apparaît pas favorable à une amélioration de la température critique. Un calcul de bandes récent [83] tenant compte des déplacements des ions dans les plans TlO , montre que le bas de la bande 6s du thallium se situe nettement au dessus du niveau de Fermi et qu'en conséquence l'oxydation du cuivre par les plans TlO ne peut avoir lieu. Il apparaît donc que le nombre de trous des composés monocouches doivent être d'autant plus abaissé que le nombre de couche CuO_2 est faible.

Un autre mécanisme possible permettant de réduire le nombre de trous des feuilletts $(CuO_2)^{n-}$ est la substitution du calcium Ca^{2+} par le thallium Tl^{3+} au sein des plans perovskite. Ceci apparaît très vraisemblable à partir des résultats d'analyse chimique par EPMA que nous avons effectuées sur nos monocristaux. En effet le taux de calcium est déficitaire

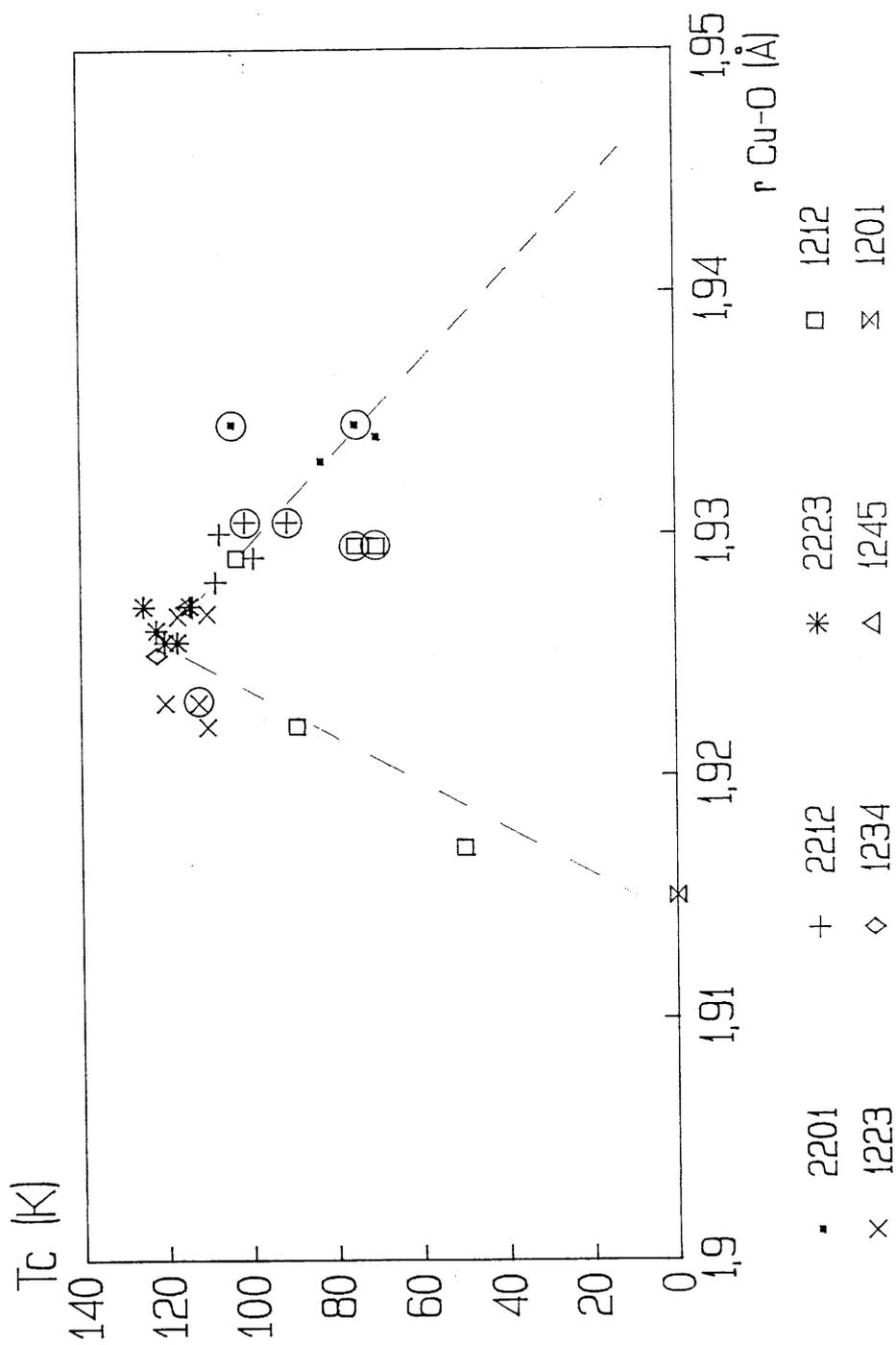


Figure 93: Variation de la température critique en fonction de la distance cuivre-oxygène dans les plans CuO_2 pour des phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O. selon Torardi et al [82]. Nos propres valeurs ont été rajoutées sur cette figure. Leurs symboles sont entourés d'un cercle.

alors que le taux de thallium est toujours légèrement excédentaire; ce phénomène est plus accentué pour le composé 1212 que pour 1223 (par exemple, un tiers des sites du calcium est occupé par du thallium dans les cristaux de 1212 référencés T158, ce qui abaisse la valence formelle du cuivre de 2,50 à 2,33 dans le cristal c6 de 1212). Un traitement des cristaux en atmosphère réductrice ou inerte à basse température qui se traduit par un départ d'oxygène dans les plans intermédiaires TlO va également dans le même sens et s'accompagne d'un abaissement du nombre de trous.

Pour les phases à double couche de thallium, les formules idéales correspondent à une valence formelle du cuivre de +2, il est donc nécessaire d'introduire des trous dans les couches CuO_2 pour faire apparaître la supraconductivité dans les matériaux réels. Les calculs de structure de bandes (tight-binding band [83]) ont montré pour les doubles couches TlO que le bas de la bande 6s du thallium est au dessous du niveau de Fermi, permettant le transfert d'électrons des bandes $d_{x^2-y^2}$ des couches CuO_2 vers les plans TlO générant ainsi des trous dans la bande du cuivre. Ceci est en accord avec les calculs de valence (tableau 94) qui montrent que le cuivre à une valence supérieure à 2 dans ces phases.

Dans les matériaux réels, d'autres mécanismes peuvent modifier le nombre de trous porté par le cuivre : l'existence de lacunes de thallium, mises en évidence sur nos cristaux et qui est en accord avec la solution solide $\text{Tl}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6-y}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) rapportée par Manthiran et al [28], est de nature à augmenter ce nombre de trous (à moins qu'elle ne soit associée à celle de deux lacunes d'oxygène). Ces auteurs signalent que la largeur de la bande 6s du thallium diminue quand augmente x, ce qui réduit le recouvrement de cette bande avec celle du cuivre. Pour $x=0,5$ ces bandes ne se recouvrent plus. Ainsi l'existence de lacunes de thallium diminue l'influence de l'oxydation du cuivre par les plans TlO.

Atome	Phase 1212	Phase 1223	Phase 2201	Phase 2212	Phase 2223
Tl [6]	2, 19	2, 06	2, 23	2, 33	2, 18
Ba [9]	2, 11	2, 18	2, 21	2, 20	2, 18
Ca [8]	2, 05	1, 97	----	2, 05	2, 00
Cu1 (octaèdre)	----	----	2, 12	----	----
Cu1 (plan carré)	----	2, 05	----	----	2, 06
Cu2 (pyramide)	2, 09	2, 10	----	2, 11	2, 16
O1 (plan Cu1)	----	-1, 86	----	----	-1, 87
O2 (plan Cu2)	-1, 98	-2, 07	-2, 17	-2, 06	-2, 07
O3 (plan Ba)	-1, 83	-1, 75	-1, 83	-1, 95	-1, 71
O4 (plan Tl)	-1, 06	-1, 14	-1, 49	-1, 60	-1, 82

Tableau 94: Valence des anions et cations dans les phases TlBaCaCuO, calculée par la méthode de Brown (paramètres de calcul: $B=0,37$ et R_0 valant 1,95 pour Tl, 1,679 pour Cu, 2,285 pour Ba et 1,967 pour Ca), et selon les données structurales des références [11, 16, 19, 22, 23].

Notons que l'existence de lacunes de thallium dans les composés bicouches et l'absence de ces lacunes dans les monocouches est en accord avec les calculs de potentiel de site qui montrent que le thallium est plus fortement lié dans les monocouches (tableau 95: potentiel de site : -30 Volts) que dans les bicouches (potentiel de site : -20 Volts). On peut s'attendre à observer plus facilement des lacunes de cation thallium dans ces dernières. En revanche la substitution d'une partie du calcium divalent par du thallium trivalent que nous observons sur nos cristaux, diminue ce nombre de trous.

L'effet de tous ces mécanismes sur la température critique dépend de la valeur initiale du nombre de trous dans le matériau réel par rapport au nombre optimal. Ceci explique les résultats contradictoires cités dans la bibliographie sur les effets des recuits, qui proviennent en fait de ce que la composition originelle n'est pas connue avec une précision suffisante.

Potentiel (Volts)	phase 1212	Phase 1223	Phase 2201	Phase 2212	Phase 2223
Tl	-30	-31	-21	-18	-12
Ba	-19	-20	-24	-20	-18
Ca	-20	-19	---	-33	-33
Cu1 (octaèdre)	---	---	-38	---	---
Cu1 (plan carré)	---	-23	---	---	-38
Cu2 (pyramide)	-27	-27	---	-35	-35
E_M (ev)	307	396	261	358	442

Tableau 95: Energie de Madelung et potentiel de site des cations dans les phases TlBaCaCuO, calculés par la méthode d'Ewald selon les données structurales des références [11, 19, 22, 23, 25]

CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif de cette étude consistait en la cristallogénèse de phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O, et la caractérisation physico-chimique des monocristaux obtenus.

Dans une première partie, les structures cristallines de ces phases ont été décrites, et nous avons évoqué les difficultés de préparation et les inconvénients d'échantillons polycristallins et donc l'intérêt d'obtenir des monocristaux.

Dans un deuxième chapitre, nous avons précisé les conditions de croissance cristalline par une méthode de pseudo-flux, utilisant les oxydes de cuivre et de baryum en excès. Cinq phases supraconductrices ont été ainsi préparées sous forme de monocristaux. Elles appartiennent aux familles de composition idéale $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$, $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$, $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$, $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$.

Dans une troisième partie, les paramètres de maille des cristaux obtenus ont été déterminés par diffraction X. L'étude en chambres de Weissenberg et de Buerger s'est révélée une technique adéquate pour séparer les monocristaux des échantillons formés de plaquettes empilées ou épitaxiées.

L'analyse par microsonde électronique montre que chaque cristal a une composition chimique particulière. Cependant nous avons noté:

- un déficit systématique en calcium dans tous les cristaux.
- un excès de thallium dans les composés monocouches ($m=1$).
- un manque de thallium dans les composés bicouches ($m=2$),

en accord avec l'existence de solutions solides évoquées par d'autres auteurs.

Ces écarts aux stoechiométries idéales ne peuvent être pris en compte par des intercroissances à l'échelle atomique de ces phases entre elles, comme le montrent les études en microscopie électronique à haute résolution.

Les spectres Raman de ces cinq phases ont pu être enregistrés. Un dénombrement et une attribution des différentes bandes ont été effectués. D'autre part, La micro-spectrométrie Raman a permis la mise en évidence d'une intercroissance à l'échelle du micromètre entre les phases 2212 et 2223.

Les transitions supraconductrices ont été suivies par plusieurs techniques complémentaires:

- les mesures de transport qui ont montré l'existence d'une couche en surface des cristaux aux propriétés supraconductrices affaiblies.

- les mesures magnétiques en champ continu qui traduisent le comportement volumique des cristaux.

- la susceptibilité alternative qui révèle un comportement différent entre le coeur et la périphérie de certains cristaux, cette dernière zone possédant un courant critique plus élevé. Une explication de l'existence de ces couches aux propriétés différentes a été proposée, sur la base d'un gradient de composition chimique en thallium.

Une étude approfondie du comportement de cristaux de la phase 2212 sous champ magnétique continu a montré la forte anisotropie des propriétés supraconductrices selon l'axe \bar{c} et le plan (\bar{a}, \bar{b}) (un rapport de 1000 sur les premiers champs critiques). Deux régimes, l'un irréversible et l'autre réversible, sont observés; une ligne d'irréversibilité (H^*, T^*) séparant ces deux types de comportement a été déterminée.

Dans un quatrième chapitre, la dégradation thermique de cristaux de la phase 2212 a été étudiée. Elle s'effectue de part la volatilisation de

l'oxyde de thallium. Nous avons montré qu'un des stades de la dégradation consiste à la transformation de la phase 2212 en son homologue à monocouche de thallium 1212.

Dans une dernière partie, nous avons discuté des mécanismes d'oxydation et de réduction du cuivre dans ces cristaux pour l'obtention d'une valence correspondant à des propriétés supraconductrices optimales. Des différences de comportement ont été évoquées, entre les composés bicouches où le cuivre possède un degré d'oxydation formel idéal de +2, des monocouches où sa valence idéale est mixte (+2, +3). Enfin, dans la perspective de la poursuite de ce travail, nous proposons une méthode de croissance cristalline à température constante devant permettre un meilleur contrôle de la composition chimique des cristaux et notamment du taux de thallium.

références :

- 1 J.C.Bednorz, K.A.Müller, Z.Phys B **64** (1986) 189.
- 2 M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.T.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu, Phys. rev. lett. **58** (1987) 908.
- 3 H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fokutomi, T.Asano, Jap. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209.
- 4 C.Michel, M.Hervieu, R.Borel, A.Grandia, F.Deslande, J.Provost, B.Raveau, Z.Phys B **68** (1987) 421.
- 5 Z.Z.Sheng, A.M.Hermann, A. El Ali, Phys. rev. lett. **60** (1988) 937.
- 6 Z.Z.Sheng, A.M.Hermann, Nature **332** (1988) 138.
- 7 R.M.Hazen, L.W. Finger, R.J.Angel, C.T.Prewitt, N.L.Ross, C.G.Hadidiacos, P.J.Heaney, D.R.Veblen, Z.Z.Sheng, A.El Ali, A.M.Hermann, Phys. rev. lett. **60** (1988) 1657.
- 8 C.Martin, C.Michel, A.Maignan M.Hervieu, B.Raveau, CR.Hebd.Acad.Sci.Paris.
- 9 S.S.P.Parkin, V.Y.Lee, I.Nazzal, R.Savoy, R.Beyers, S.Laplaca, Phys. rev. lett. **61** (1988) 750.
- 10 C.C.Torardi, M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, J.Gopolakrishnan, K.J.Morrissey, T.R.Askew, R.B.Flippen, U.Chowadhry, A.W.Sleight Phys. rev B **38** (1988) 225.
- 11 C.C.Torardi, M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, J.Gopolakrishnan, K.J.Morrissey, T.R.Askew, R.B.Flippen, U.Chowdhry, A.W.Sleight, Science **240** (1988) 631.
- 12 D.E.Cox, C.C.Torardi, M.A.Subramanian, J.Gopolakrishnan, E.M.Mccarron, A.W.Sleight, Phys. rev. B **38** (1988) 6624.
- 13 H.Ihara, R.Sugise, M.Hirabayashi, N.Terada, M.Jo, K.Hayashi, A.Negishi, M.Tobermoto, Y.Kimura, S.Ohashi, T.Shimomura, nature **334** (1988) 510.
- 14 A.W.Sleight, Science **242** (1988) 1519.

- 15 M.Hervieu, A.Maignan, C.Martin, C.Michel, J.Provost, B.Raveau, J. of Sol. Stat. Chem. **75** (1988) 212.
- 16 A.W.Hewat, P.Bordet, J.J.Capponi, C.Chailout J.Chenenas, M.Godinho, E.A.Hewat, J.L.Hodeau, M.Marezio, Physica C **156** (1988) 369.
- 17 M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, C.C.Torardi, J.Gopalakrishnan, T.R.Askew, R.B.Flippen, K.J.Morrisey, U.Chowadhry, A.W.Sleight, Nature **332** (1988) 420.
- 18 A.W.Hewat, E.A.Hewat, P.Bordet, J.J.Capponi, C.Chailout J.Chenenas, J.L.Hodeau, M.Marezio, Mat. Res. Soc. Symp. Proc **156** (1989) 283.
- 19 A.W.Hewat, E.A.Hewat, J.Brynestad, H.Mook, E.D.Specht, Physica C **152** (1988) 438.
- 20 B.Morosin, R.J.Baughman, D.S.Ginley, J.E.Schirber, E.L. Venturini, Physica C **161** (1990) 115.
- 21 B.H.Toby, W.Dmowski, T.Egami, J.D.Jorgensen, M.A.Subramanian, J.Gopalakrishnan, A.W.Sleight, Mat. Res. Soc. Symp. Proc **156** (1989) .
- 22 B.Morosin, D.S.Ginley, P.F.Hlava, P.F.Carr, R.J.Baughman, J.E.Schirber, E.L. Venturini, J.F.Kwak, Physica c **152** (1988) 413.
- 23 M.A.Subramanian, J.B.Parise, J.C.Calabrese, C.C.Torardi, J.Gopalakrishnan, A.W.Sleight, J. Solid State Chem. **77** (1988) 192.
- 24 A.Maignan, C.Michel, M.Hervieu, C.Martin, D.Groult, B.Raveau Modern. Phys. lett. **B2** (1988) 681.
- 25 Y.Shimakawa, Y.Kubo, T.Manako, Y.Nakabayashi, H.Igarashi, Proc. 1st Int. Sym. Supercon. Nagoya Aug28-31 (1988).
- 26 D.Cubicciotti, F.J.Keneshea, J. Phys. Chem. **71** (1967) 808.
- 27 I.Kirschner, I.Halasz, G.Kovacs, T.Trager, T.Porgesz, G.Zsolt, J.Matrai, T.Karman, Zeits. Phys. B **73** (1988) 83.
- 28 A.Manthiram, M.Paranthaman, J.B.Goodenough, J. Solid State Chem. to be published.
- 29 Y.Syono, M.Kikuchi, S.Nakajima, T.Suzuki, T.Oku, K.Hiraga, N.Kobayashi, H.Iwasaki, Y.Muto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **56** (1989) 229.

- 30 S.Nakajima, M.Kikuchi, Y.Syono, T.Oku, K.Hiraga, N.Kobayashi, H.Iwasaki, Y.Muto, *Physica c* **158** (1989) 471.
- 31 M.Eibschütz, L.G.Van Uitert, G.S.Grader, E.M.Gyorgy, S.H.Glarum, W.H.Grodzkiwicz, T;R;Kyle, A.E.White, K.I.Short, G.J.Zydzik, *Appl. Phys. Lett* **53** (1988) 911.
- 32 S.S.P.Parkin, V.Y.Lee, I.Nazzari, R.Savoy, R.Beyers, S.Laplaca, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2539.
- 33 H.Ihara, R.Sugise, T.Shimomura, M.Hirabayashi, N.Terada, M.Jo, K.Hayashi, M.Tobermoto, K.Murata, S.Ohashi, *Proc. MRS Inter. Meeting on advanced Materials (May 88, Tokyo); IEEE Magn. Mag***25** (1989) 2587.
- 34 P.L.Gai, M.A.Subramanian, J.Gopalakrishnan, E.D.Boyes, *Physica C* **159** (1989) 801.
- 35 S.X.Dou, H.K.Liu, A.J.Bourdillon, N.X.Tan, N.Savvides, C.Andrikidis, R.B.Roberts, C.C.Sorrell, *Supercon. Sci. Technol.* **1** (1988) 83.
- 36 B.Raveau, C.Michel, C.Martin, M.Hervieu, *Mat. Sci. and Eng.* **b3** (1989) 257.
- 37 D.L.Kaiser, F.Holtzberg, B.A.Scott, T.R.McGuire, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1040.
- 38 A.Tressaud, J.P.Chaminade, K.Amine, L.Nganga, J.M.Dance, M.Lahaye, J.P.Bonnet, B.Chevalier, J.Etourneau, *J. Less. Common. Metals* **151** (1989) 237.
- 39 H.Takei, T.Kotani, T.Kaneko, K.Tada, *Jpn J. Appl. Phys.* **28** (1989) L1378.
- 40 H.Takei, T.Kotani, T.Kaneko, K.Tada, *Jpn J Appl. Phys.* **28** (1989) L1378.
- 41 R.Moret, P.Gougeon, M.Potel, J.C.Lebet, H.Noel, *Physica C* **168** (1990) 315.
- 42 M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, C.C.Torardi, J.Gopalakrishnan, T.R.Askew, R.B.Flippin, K.J.Morrissey, U.Chowdhry, A.W.Sleight, *Nature* **332** (1988) 420.
- 43 B.Morosin, D.S.Ginley, E.L.Venturini, P.F.Hlava, R.J.Baughman, J.F.Kwak, J.E.Schirber, *Physica C* **152** (1988) 223.
- 44 L.Gao, Z.J.Huang, R.L.Meng, P.H.Hor, J.Beichtold, Y.Y.Sun, C.W.Chu, Z.Z.Sheng, A.M.Hermann, *Nature* **332** (1988) 623.

- 45 R.M.Iyer, G.M.Phatak, K.Gangadharan, M.D.Sastry, R.M.Kadam, P.V.P.S.S.Sastry, J.V.Yakhmi, *Physica C* **160** (1989) 155.
- 46 Y.Shimakawa, Y.Kubo, T.Manako, T.Satoh, S.Iijima, T.Ichihashi, H.Igarashi, *Physica C* **157** (1989) 279.
- 47 I.K.Gopalakrishnan, P.V.P.S.S.Sastry, H.Rajagopal, A.Sequeira, J.V.Yakhmi, R.M.Iyer, *Physica C* **159** (1989) 811.
- 48 B.Domengès, M.Hervieu, B.Raveau, *Sol. Stat. Comm.* **68** (1988) 303.
- 49 M.Verwerft, G.VanTendeloo, S.Amelinckx, *Physica C* **156** (1988) 607.
- 50 R.Moret, P.Gougeon, M.Potel, J.C.Levet, H.Noel, *Physica C* **168** (1990) 315.
- 51 S.Amelinckx, G.VanTendeloo, H.W.Zandbergen, J.VanLanduyt, *J. Less-Common Metals* **150** (1989) 71.
- 52 R.Beyers, S.S.P.Parkin, V.Y.Lee, A.I.Nazzal, R.Savoy, G.Gorman, T.C.Huang, S.LaPlaca, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 432.
- 53 G.Burns, P.Strobel, G.V.Chandrashekhar, F.H.Dacol, F.Holtzberg, M.W.Shafer, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 2245.
- 54 T.Mori, K.Nakaoka, S.Onari, T.Arai, *Sol. Stat. Com.* **72** (1989) 125.
- 55 K.F.McCarty, B.Morosin, D.S.Ginley, D.R.Boehme, *Physica C* **157** (1989) 135.
- 56 L.V.Gasparov, V.D.Kulakovskii, O.V.Misochko, A.A.Polyanskii, V.B.Timofeev, *Physica C* **160** (1989) 147.
- 57 M.Krantz, H.J.Rosen, R.M.McFarlane, W.Y.Lee, R.Savoy, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 11962.
- 58 K.F.McCarty, D.S.Ginley, D.R.Boehme, R.J.Baughman, B.Morosin, *Sol. Stat. Com.* **68** (1988) 77.
- 59 I.Z.Kostadinov, V.G.Hadjiev, J.Tihov, M.Mateev, M.Mikhov, O.Petrov, V.Popov, E.Dinolovo, T.Zheleva, G.Tyuliev, V.Kojouharov, *Physica C* **156** (1988) 427.
- 60 L.J.Van Der Pauw, *Philips Res. Repts* **13** (1958) 1.
- 61 L.J.Van Der Pauw, *Philips Res. Repts* **16** (1958) 187.
- 62 K.A.Müller, M.Takashige, J.G.Berdnorz, *Phys. Rev. Lett* **58** (1987) 1143.
- 63 Y.Yeshurun, A.P.Malozemoff, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2202.

- 64 P.de Rango, B.Giordanengo, R.Tournier, A.Sulpice, J.Chaussy, G.Deutscher, J.L.Genicon, P.Lejay, R.Retoux, B.Raveau, *J. Phys. France* **50** (1989) 2857.
- 65 M.Tachiki, S.Takahashi, *Sol. Stat. Comm.* **70** (1989) 291.
- 66 L.Nganga, Doctorat de troisième cycle, Université de Bordeaux I (14 septembre 1990).
- 67 J.M.Heintz, C.Magro, K.Frohlich, P.Dordor, J.P.Bonnet, *Eur. J. Sol. Stat. Chem.* **27** (1990) 703.
- et J.M.Heintz, C.Magro, A.Tressaud, P.Dordor, J.P.Bonnet, *Proceedings of the E-MRS Conference, "High Temperature Superconductors, Materials*, Ed. H.U.Habermeier, E.Kaldis, J.Schoenes, Strasbourg (1990).
- 68 T.Ishida, H.Mazaki, *Phys. Rev. B* **20** (1989) 131.
- 69 H.Mazaki, M.Tanako, Y.Ikeda, Y.Bando, R.Kanno, Y.Takeda, O.Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1749.
- 70 B.Lecuyer, Mémoire de DEST de Radioélectricité, CNAM Paris (16 décembre 1969).
- 71 C.P.Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 31.
- 72 F.Gömöry, P.Lobotka, *Sol. Stat. Comm.* **66** (1988) 645.
- 73 H.Iwasaki, N.Kobayashi, M.Kikuchi, S.Nakajima, T.Kajitani, Y.Syono, Y.Muto, *Physica C* **159** (1989) 301.
- 74 D.Bourgault, S.Bouffard, M. Toulemonde, D.Groult, J.Provost, F.Studer, N.Nguyen, B.Raveau, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6549.
- 75 Y.Shimakawa, Y.Kubo, T.Manako, T.Satoh, S.Iijima, T.Ichihashi, H.Igarashi, *Physica C* **157** (1988) 212.
- 76 M.Kikuchi, S.Nakajima, Y.Syono, K.Nagase, R.Suzuki, T.Kajitani, N.Kobayashi, *Physica C* **166** (1990) 497.
- 77 A.Schilling, H.R.Ott, F.Hulliger, *Physica C* **157** (1989) 144.
- 78 E.L. Venturini, B.Morosin, D.S.Ginley, J.F.Kwak, J.E.Schirber, R.J.Baughman, R.A.Graham, *Mat. Res. Soc. Proc.* **156** (1989) 239.

79 C.Martin, A.Maignan, J.Provost, C.Michel, M.Hervieu, R.Tournier, B.Raveau, *Physica C* **168** (1990) 8.

80 M.W.Shafer, T.Penney, B.L.Olson, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4047.

81 J.M.Tarascon, L.H.Greene, B.G.Bagley, W.R.McKinnon, P.Barboux, G.W.Hull, *Novel Superconductivity*, Ed. A.Wolf et V.Kresin, Plenum Press, New-York (1987) 105.

82 C.C.Torardi, D.Jung, D.B.Kang, J.Ren, M.H.Whangbo, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **156** (1989) 295.

83 D.Jung, M.H.Whangbo, N.Herron, C.C.Torardi, *Physica C* **160** (1989) 381.

Liste des figures et tableaux.

Chapitre I

Figure 1	Variation de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température.....	5
Figure 2	Effet Meissner dans une sphère supraconductrice, refroidie dans un champ magnétique constant.....	5
Figure 3	Variation de la susceptibilité magnétique d'un supraconducteur en fonction de la température	6
Figure 4	a. Courbe de magnétisation d'un supraconducteur de type I. b Courbe de magnétisation d'un supraconducteur de type II	6
Figure 5	Structure des phases $Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ avec $n=1,2$	9
Figure 6	Structure des phases $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ avec $n=1,2,3$	10
Tableau 7	Récapitulatif de méthodes de synthèse selon divers auteurs.....	14

Chapitre II

Figure 8	Diagramme d'état soluté-solvant	17
Figure 9	Enceinte de croissance	20
Tableau 10	Rapport cationique dans le mélange initial de l'expérience de croissance, et principales phases cristallisant.....	20
Figure 11	Photographies de cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	22
Figure 12	Cliché de précession d'un cristal de $Tl_{1.08}Ba_{1.92}Cu_{3.00}O_x$	25

Chapitre III

Tableau 13	Paramètres de maille des cristaux obtenus, pour chaque expérience de croissance	27
Tableau 14	Valeurs moyennes du paramètre a pour les composés $Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ calculées pour différents auteurs	29
Tableau 15	Valeurs moyennes du paramètre a pour les composés $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ calculées pour différents auteurs	30
Figure 16	Orientation relative du cristal et du faisceau de rayons X	31
Figure 17	Profondeur analysée d'un cristal par la méthode du diffractomètre à compteur	32
Figure 18	Diffractogramme d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ avec une orientation préférentielle selon $[001]$	34
Figure 19	Diffractogramme d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ avec une orientation préférentielle selon $[001]$	35
Figure 20	Diffractogramme d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ avec une orientation préférentielle selon $[001]$	36
Figure 21	Diffractogramme d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ avec une orientation préférentielle selon $[001]$	37
Figure 22	Diffractogramme d'un cristal présentant une épitaxie de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ avec une orientation préférentielle selon $[001]$	38
Figure 23	Cliché de cristal tournant d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$	40
Figure 24	Clichés de précession d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$	41

Figure 25	Cliché de cristal tournant d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	42
Figure 26	Clichés de précession d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	43
Figure 27	Cliché de cristal tournant d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$	44
Figure 28	Clichés de précession d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$	45
Tableau 29	Analyse chimique de cristaux par microsonde électronique de Castaing (EPMA)	49
Tableau 30	Nouvelle écriture de la composition chimique des cristaux de 2212 en supposant qu'une partie des atomes de thallium comble le déficit en calcium.....	51
Figure 31	Photographies par microscopie à balayage d'un cristal composé des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	53
Figure 32	Photographies par microscopie à balayage d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	54
Figure 33	Photographies par microscopie à balayage de cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ après un traitement thermique	55
Figure 34	Cliché de diffraction électronique et image de haute résolution sur un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$	58
Figure 35	Cliché de diffraction électronique et image de haute résolution sur un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	59
Figure 36	Cliché de diffraction électronique et image de haute résolution sur un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	60

Figure 37	Cliché de diffraction électronique d'une intercroissance entre les phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	61
Figure 38	Notation de Porto des directions de propagation et de polarisation de la lumière	64
Figure 39	Représentation schématique du montage de micro-Raman	66
Figure 40	Spectre Raman de monocristaux de CuO et $Tl_{0.05}Ca_{0.85}CuO_2$	67
Figure 41	Spectres Raman d'échantillons polycristallins de $BaCO_3$ et $BaCuO_2$	68
Figure 42	Spectre Raman d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$	69
Figure 43	Spectre Raman d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$	70
Figure 44	Spectre Raman d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$	71
Figure 45	Spectre Raman d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	72
Figure 46	Spectre Raman d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$..	72
Figure 47	Différents sites de l'oxygène dans les phases $Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ avec $n=2,3$	75
Figure 48	Différents sites de l'oxygène dans les phases $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ avec $n=1,2,3$	76
Tableau 49	Modes normaux de vibrations actifs en Raman et atomes pouvant vibrer selon les symétries A_{1g} et B_{1g}	77
Tableau 50	Récapitulatif des bandes Raman des composés du système Tl-Ba-Ca-Cu-O, selon divers auteurs	77
Tableau 51	Attribution des bandes Raman des composés du système Tl-Ba-Ca-Cu-O	78

Figure 52	Spectres Raman polarisés Y(ZZ)Y mettant en évidence une intercroissance des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ dans un cristal	82
Figure 53	Méthode de Van Der Pauw: position des contacts électriques	84
Figure 54	Contacts électriques sur un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	84
Figure 55	Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ (Tl46c7)	86
Figure 56	Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ (Tl40c2)	86
Figure 57	Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ (Tl12c7)	87
Figure 58	Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ (Tl48c6)	87
Figure 59	Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ (Tl58c7)	88
Figure 60	Variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un cristal présentant une épitaxie des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Tl20c105)	88
Figure 61	Effet Meissner et effet d'écran pour des cristaux de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$	92
Figure 62	Effet Meissner et effet d'écran pour des cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	93

Figure 63	Effet Meissner et effet d'écran pour des cristaux de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ 94
Figure 64	Effet d'écran pour un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$.. 95
Figure 65	Effet Meissner et effet d'écran pour un cristal présentant une épitaxie des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Tl29c202) 95
Figure 66	Effet Meissner et effet d'écran pour un cristal présentant une épitaxie des phases $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Tl29c201) 96
Tableau 67	Températures critiques mesurées sous champ magnétique continu pour quelques cristaux de différentes phases du système Tl-Ba-Ca-Cu-O 97
Figure 68	Variation du premier champ critique en fonction de la température, pour un cristal de la phase $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ 100
Figure 69	Aimantation d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ en fonction du champ magnétique, à 4,2K 102
Figure 70	Lorsque le champ magnétique H_a est appliqué dans une direction faisant un angle β avec l'axe c du cristal, l'aimantation mesurée M_{mes} est la composante de l'aimantation totale du cristal M suivant la direction du champ H_a 103
Figure 71	Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ dont l'axe c fait un angle de 87° avec la direction de mesure 104
Figure 72	Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ dont l'axe c fait un angle de 75° avec la direction de mesure 105

Figure 73	Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ dont l'axe c fait un angle de $59,5^\circ$ avec la direction de mesure..	106
Figure 74	Aimantation en fonction du champ magnétique pour un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ dont l'axe c fait un angle de 37° avec la direction de mesure	107
Figure 75	Effet Meissner et effet d'écran d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	108
Figure 76	Aimantation d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ en fonction du champ magnétique, en champ croissant puis décroissant	110
Figure 77	Ligne d'irréversibilité H^*, T^*	111
Figure 78	Schéma de la cellule de mesures du susceptomètre alternatif.....	116
Tableau 79	Caractéristiques géométriques de la cellule de mesures.....	116
Figure 80	Simulation de la réponse de la cellule de mesures...	117
Figure 81	Courbe $X'' = f(T)$ où se superposent le signal d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ et la dérive thermique de la cellule de mesures	119
Figure 82	Susceptibilité alternative d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$ en fonction de la température....	121
Figure 83	Susceptibilité alternative d'un cristal de $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$ en fonction de la température....	122
Figure 84	Susceptibilité alternative d'un cristal de $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ en fonction de la température.....	123
Figure 85	Susceptibilité alternative d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ en fonction de la température....	124

Tableau 86	Température critique et largeur de transition mesurées par susceptibilité alternative sur des monocristaux de phases du système Tl-Ba-Ca-Cu-O	125
Figure 87	Variation des densités de courant critique dans des cristaux des phases $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$, $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ et $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	126
Figure 88	Variation du premier champ critique H_{c1} dans des cristaux des phases $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$, $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$, $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$ et $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$	128
Chapitre IV		
Tableau 89	Paramètres de maille, analyse chimique et température critique de cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ après divers traitements thermiques.....	134
Figure 90	Spectres Raman polarisés Y(ZZ)Y d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ ayant subi les traitements thermiques 1, 2 et 3	135
Figure 91	Susceptibilité alternative de cristaux de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ ayant subi les traitements thermiques 1, 2 et 5	137
Figure 92	Spectre Raman polarisé Y(ZZ)Y d'un cristal de $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ ayant subi le traitement thermique 4	138
Chapitre V		
Figure 93	Variation de la température critique en fonction de la distance cuivre-oxygène dans les plans CuO_2 pour des phases supraconductrices du système Tl-Ba-Ca-Cu-O	143

Tableau 94	Valence des anions et des cations dans les phases TlBaCaCuO, calculée par la méthode de Brown	145
Tableau 95	Energie de Madelung et potentiel de site des cations dans les phases TlBaCaCuO, calculés par la méthode d'Ewald.	147
Annexe I		
Figure A1	Variation de la pression partielle de Tl ₂ O avec la température	A4

Annexe I

Dans l'optique d'une meilleure maîtrise de la cristallogénèse des phases supraconductrices TlBaCaCuO, il est essentiel de pouvoir calculer la pression partielle de Tl₂O au cours de la croissance. Pour cela, les pressions partielles de Tl₂O gazeux en équilibre avec Tl₂O₃ solide ou Tl₂O solide sont des données nécessaires, que nous allons tenter d'évaluer à partir de quelques données thermodynamiques.

* données thermodynamiques, recueillies dans la littérature:

$$\begin{array}{ll} \Delta H^\circ_{f298} \text{Tl}_2\text{O}_{(g)} = 1,2 \text{ kcal/mol} & S^\circ_{298} \text{O}_2(g) = 49 \text{ cal/}^\circ/\text{mol} \\ \Delta H^\circ_{f298} \text{Tl}_2\text{O}_3(s) = -94,3 \text{ kcal/mol} & S^\circ_{298} \text{Tl}_2\text{O}_3(s) = 33,5 \text{ cal/}^\circ/\text{mol} \\ \Delta H^\circ_{f298} \text{Tl}_2\text{O}_{(s)} = -40,4 \text{ kcal/mol} & S^\circ_{298} \text{Tl}_2\text{O}_{(s)} = 23,8 \text{ cal/}^\circ/\text{mol} \end{array}$$

* équilibre $\text{Tl}_2\text{O}_3(s) \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{O}(g) + \text{O}_2(g)$

La variation d'enthalpie libre ΔG^r de cette réaction s'écrit :

$$\Delta G^r = \Delta G^\circ + 2,3 \times R \times T \times \log(P_{\text{Tl}_2\text{O}(g)} \times P_{\text{O}_2(g)})$$

avec

$$\Delta G^\circ = [\Delta H^\circ_f \text{Tl}_2\text{O}(g) - \Delta H^\circ_f \text{Tl}_2\text{O}_3(s)] - T \times [S^\circ \text{Tl}_2\text{O}(g) + S^\circ \text{O}_2(g) - S^\circ \text{Tl}_2\text{O}_3(s)]$$

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre est nulle. On peut alors écrire:

$$\Delta G^\circ = -2,3 \times R \times T \times \log(P_{\text{Tl}_2\text{O}(g)} \times P_{\text{O}_2(g)})$$

A partir des données thermodynamiques, on obtient la relation (1):

$$\begin{aligned} \log(P_{\text{Tl}_2\text{O}(g)}) &= [3,37 - \log(P_{\text{O}_2(g)}) + (S^\circ \text{Tl}_2\text{O}(g)/4,6)] \\ &\quad - 1/T \times [260,87 - (\Delta H^\circ_f \text{Tl}_2\text{O}_3(s)/4,6)] \end{aligned}$$

Cubicciotti fournit une expression mathématique de la variation thermique de la pression partielle $P_{\text{Tl}_2\text{O}(g)}$ au dessus de $\text{Tl}_2\text{O}_3(s)$ dans le domaine de températures allant de 530°C à 675°C, et pour une pression partielle d'oxygène de 0,01atm:

$$\log(P_{\text{Tl}_2\text{O}(g)}) = -19,63 \times (10^3/T) + 18,60 \quad (2)$$

Des relations (1) et (2) on tire, en supposant en première approximation que les enthalpies de formation et les entropies varient peu entre 298K et 830K:

$$S^{\circ}\text{Tl}_2\text{O}_{(g)} = 61 \text{ cal}/^{\circ}/\text{mole}$$

$$\log(\text{PTl}_2\text{O}_{(g)}) = -19,63 \times (10^3/T) + 16,60 - \log(\text{PO}_{2(g)})$$

* équilibre $\text{Tl}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{O}_{(g)}$

La variation d'enthalpie libre standard ΔG° de cette réaction s'écrit :

$$\Delta G^{\circ} = (\Delta H^{\circ}_f \text{Tl}_2\text{O}_{(g)} - \Delta H^{\circ}_f \text{Tl}_2\text{O}_{(s)}) - T_x(S^{\circ}\text{Tl}_2\text{O}_{(g)} - S^{\circ}\text{Tl}_2\text{O}_{(s)})$$

A l'équilibre, on peut écrire:

$$\Delta G^{\circ} = -2,3 \times R_x T_x \log(\text{PTl}_2\text{O}_{(g)})$$

soit

$$\log(\text{PTl}_2\text{O}_{(g)}) = [(S^{\circ}\text{Tl}_2\text{O}_{(g)} - S^{\circ}\text{Tl}_2\text{O}_{(s)})/4,6] - 1/T_x [(\Delta H^{\circ}_f \text{Tl}_2\text{O}_{(g)} - \Delta H^{\circ}_f \text{Tl}_2\text{O}_{(s)})/4,6]$$

A partir des données thermodynamiques ci-dessus, on obtient la relation liant la pression partielle de Tl_2O à la température au dessus de Tl_2O solide :

$$\log(\text{PTl}_2\text{O}_{(g)}) = 8,1 - 9040/T$$

L'illustration de ces deux équations est donnée à la figure A1, qui présente les variations thermiques de la pression partielle de Tl_2O :

- a. au-dessus de $\text{Tl}_2\text{O}_{(s)}$.
- b. au-dessus de $\text{Tl}_2\text{O}_{3(s)}$, dans une enceinte close (les pressions partielles de Tl_2O et de O_2 sont alors égales).

c. au-dessus de $\text{Tl}_2\text{O}_3(\text{s})$ pour deux valeurs fixées de la pression partielle d'oxygène, 0,01atm et 1atm.

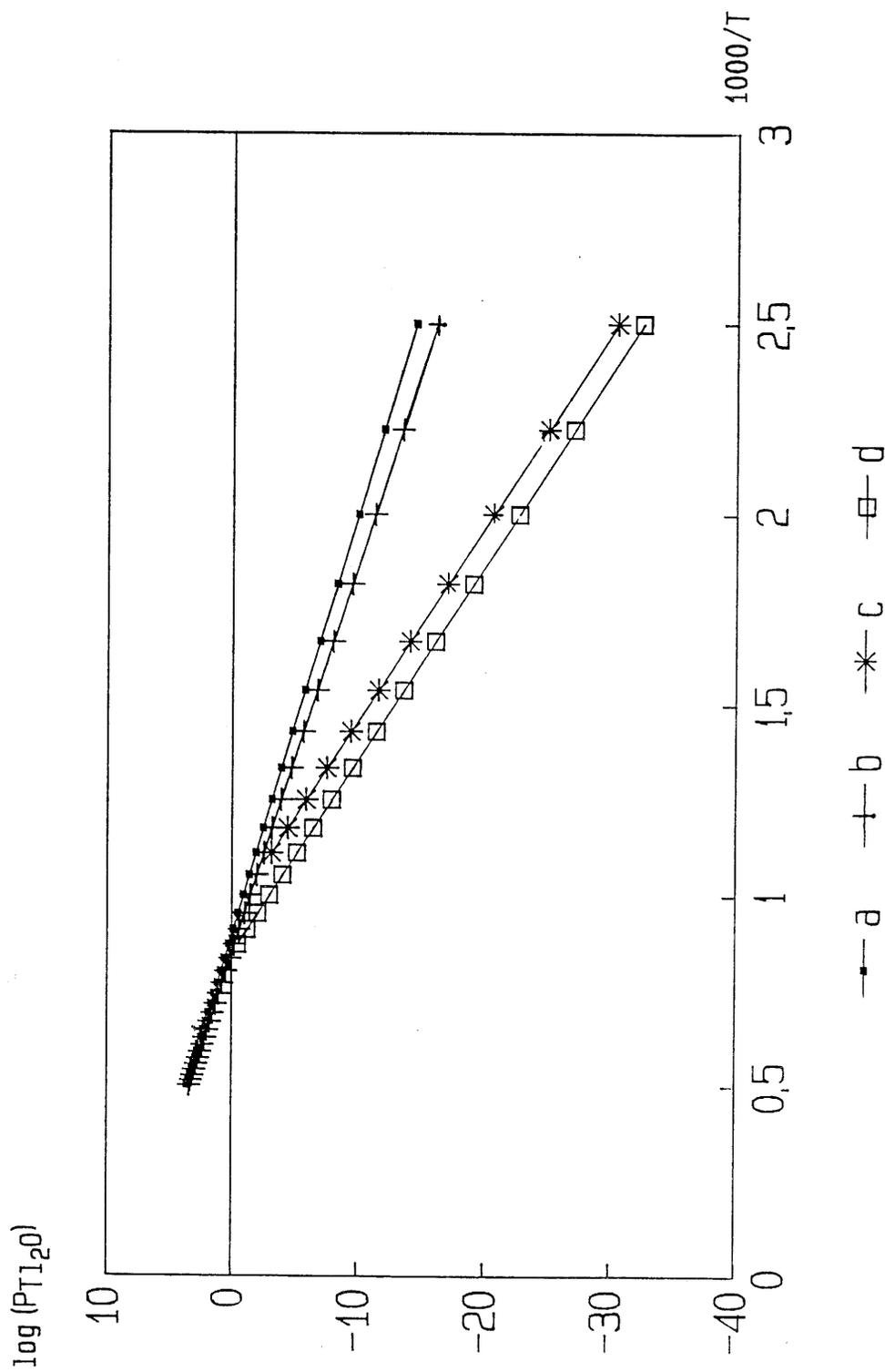


Figure A1: Variation de la pression partielle de Tl_2O avec la température:

a. au-dessus de $Tl_2O(s)$.

b. au-dessus de $Tl_2O_3(s)$, dans une enceinte close.

c et d. au-dessus de $Tl_2O_3(s)$ pour deux valeurs fixées de la pression partielle d'oxygène, 0,01atm et 1atm.

