

Matériaux supraconducteurs

Mécanismes structuraux et nanostructures de quelques oxydes à charpentes mixtes

Maryvonne Hervieu* professeur

Nombreux sont les articles ayant pour thème principal la microstructure des matériaux ; il est surprenant de découvrir la variété d'informations, toutes essentielles au demeurant, que recouvre cette notion. L'origine de cette diversité est tout simplement liée à la variété des techniques qui fournissent des images à des échelles très différentes mais toutes inférieures ou égales au micron. Pour décrire des phénomènes structuraux qui s'établissent à courtes distances (quelques Å ou dizaines d'Å), nous lui préférons le terme de "nanostructure". La caractérisation de tels événements, liés à des variations locales de la stoechiométrie, se fait essentiellement par la microscopie électronique par transmission qui devient alors l'outil de base du chimiste du solide. Mais pourquoi cette volonté de caractériser les matériaux à une si petite échelle ? Contrairement à une idée répandue chez certains scientifiques, il ne s'agit pas d'établir un catalogue zoologique de "phénomènes extraordinaires". La motivation en est beaucoup plus fondamentale : connaître, prévoir et comprendre les matériaux, par l'analyse de certaines pièces du puzzle.

Pour illustrer cette facette de la recherche, quelques exemples ont été choisis ici, dans des oxydes à charpentes mixtes dérivées directement des structures ReO_3 et perovskites.

Les structures = un jeu de construction

Comme un jeu de Léo qui permet, uniquement à l'aide de quelques pièces de base, de bâtir les plus fantastiques réalisations architecturales, de nombreuses familles d'oxydes sont construites à partir de groupements d'octaèdres BO_6 joints par les sommets. Ils forment tout d'abord des couches puis des réseaux tridimensionnels en ménageant des cages, qui peuvent être vides (*figure 1* = structure ReO_3), partiellement ou totalement occupées (*figure 1* = structure perovskite) par des ions A, généralement de grande taille.

L'extraordinaire souplesse de ces entités de base permet la construction de modules plus complexes grâce à des mécanismes simples tels que :

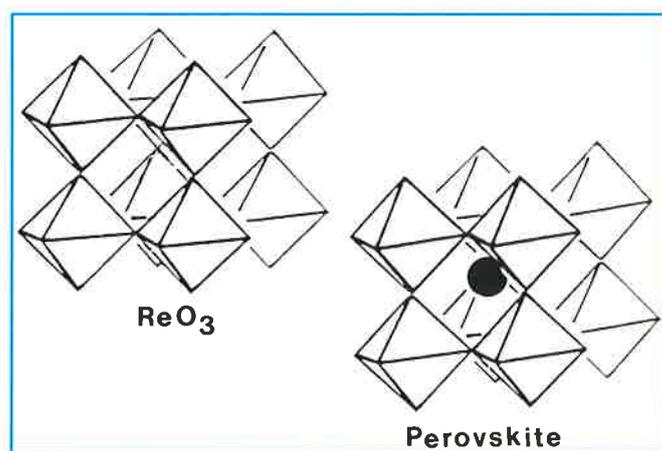


Figure 1 - Enchaînement des octaèdres BO_6 par les sommets. Les cages ménagées par ces octaèdres peuvent être :
a) vides, dans la structure ReO_3 ;
b) occupées par des cations A de grande taille, dans la structure perovskite.

- des mouvements de glissement (*figure 2a*),
- des jonctions avec d'autres entités tels les tétraèdres PO_4 ou les groupements de tétraèdres (*figure 2b*),
- des changements de coordinence de B par perte d'oxygène (*figure 2c*).

La jonction entre différentes entités est souvent réalisée grâce à la souplesse du réseau octaédrique qui peut se déformer considérablement en conservant son intégrité.

Les possibilités de construction qui nous sont ainsi offertes sont presque infinies et nombreuses sont les familles structurales issues de tels mécanismes. Deux types de grandes familles ont été choisies pour illustrer ces possibilités : les bronzes phosphates de tungstène (BPT) et les cuprates en couches, supraconducteurs à haute température critique.

*Laboratoire Crismat ISMRA/université de Caen, CNRS-URA 1318, boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex. Tél. : 31.45.26.17. Fax : 31.95.16.00

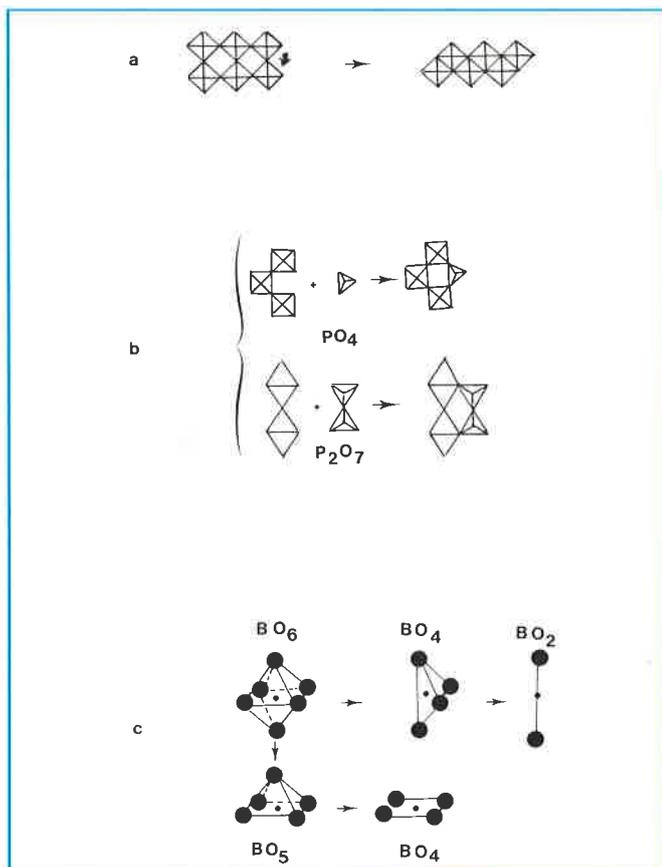


Figure 2 - a) Mécanisme de cisaillement : une rangée d'octaèdres a glissé. Les octaèdres sont alors liés par les arêtes, b) jonction entre des octaèdres BO_6 et des groupements phosphates (PO_4) ou diphosphates (P_2O_7), c) par perte d'oxygène, la coordinence des atomes B varie de VI à II.

Les grandes familles

Les bronzes phosphates de tungstène

Ces oxydes sont générés par la substitution ordonnée, par plans, d'octaèdres WO_6 d'un arrangement "ReO₃" par des groupements monophosphates (M) PO_4 ou des groupements diphosphates (D) P_2O_7 . La jonction des octaèdres et des tétraèdres peut s'effectuer selon différentes orientations, entraînant la formation de tunnels de section hexagonale (H) ou pentagonale (P), qui peuvent être occupés ou non par des cations de grande taille, A. Trois familles principales ont ainsi été isolées :

- $BDPT_H$: DiPhosphates Bronzes de Tungstène à tunnels Hexagonaux, $A_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$
- $BMPT_P$: MonoPhosphates Bronzes de Tungstène à tunnels Pentagonaux, $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$
- $BMPT_H$: MonoPhosphates Bronzes de Tungstène à tunnels Hexagonaux $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$.

La projection de ces trois types structuraux est présentée figure 3, montrant les orientations relatives des tranches WO_3 et leur mode de connection.

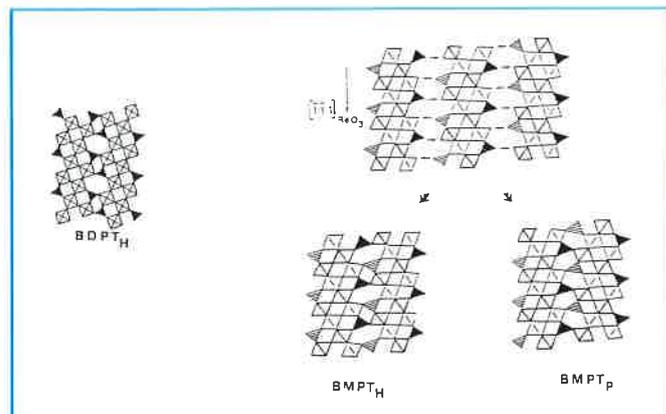


Figure 3 - Structures idéalisées des $BDPT_H$, $BMPT_H$ et $BMPT_P$. Les groupements PO_4 et P_2O_7 sont projetés en triangles noirs ou hachurés.

Les cuprates en couches

Ces oxydes obéissent à une formulation générale $(ACuO_{3-x})_m(A'O)_n$; leur structure peut se décrire à partir de l'intercroissance de m couches perovskite déficitaires en oxygène (formées de polyèdres CuO_6 , CuO_5 , CuO_4 ou CuO_2) et de n couches de type NaCl. Quatre types principaux ont été isolés, correspondant à n = 0 ("perovskite pure"), n = 1, 2 ou 3 (figure 4) avec m variant de 1 à 5. Ils sont illustrés sur la figure 4 où une valeur constante de m, m = 2, a été choisie. La double couche de type perovskite présente deux couches de cuivre en coordinence pyramidale, résultant du départ ordonné des atomes d'oxygène situés dans la couche intermédiaire.

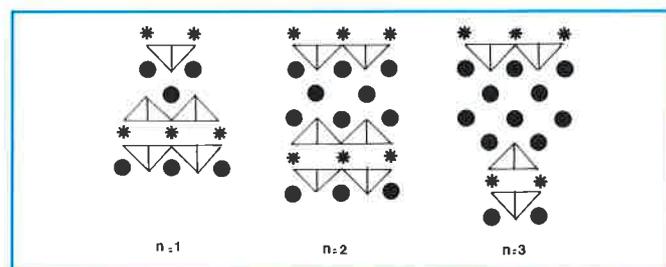


Figure 4 - Structures idéalisées des oxydes $(ACuO_{3-x})_2(AO)_n$ - n varie de 1 à 3 (les cercles noirs représentent les ions A de grande taille : Bi, Tl, Pb, Ba et Sr. Les étoiles représentent des ions A de petite taille : Ca, Y, Ln et les pyramides CuO_5 sont dessinées schématiquement).

CONNAÎTRE

Dans toutes ces familles, la formation de "tranches" résulte de l'introduction de motifs étrangers dans le réseau ReO_3 ou perovskite. La variation de m, le nombre de polyèdres WO_3 ou CuO_y qui caractérise la largeur de la tranche selon une direction, générera autant de nouvelles structures originales dérivées d'un même mécanisme structural ; elles sont appelées "membres de la famille structurale". Dans les BPT, les exemples choisis sont les membres m = 4 et dans les cuprates en couches m = 2 (quand n ≠ 0).

L'un des premiers problèmes qui se posent est la détermination du nombre de membres d'une famille, en particulier : quelle valeur supérieure de m est-il raisonnable de considérer comme une phase ?

Les membres de la famille

L'étude de nombreuses familles structurales a permis de dégager un comportement général : lorsque m augmente l'ordre à grande distance a tendance à disparaître. Il en résulte qu'au sein d'un même cristal vont coexister différents membres m , m' , m'' ... (m étant la composition nominale c'est-à-dire la largeur de la tranche "parfaite"). Quelles vont être les valeurs de m , m' dans une famille et quelles seront leurs probabilités de formation ? C'est la caractérisation de nombreux composés, issus de différentes familles, qui nous a permis de comprendre que tous ces matériaux présentent des similitudes de comportement d'où peuvent être dégagées des lois beaucoup plus générales. Soient m et n les largeurs respectives des tranches ReO_3 (ou perovskite) et des tranches insérées dans le réseau (tranches phosphates ou NaCl dans les deux exemples sélectionnés) ; m' et n' sont des tranches "défectueuses", c'est-à-dire différentes de la composition nominale.

1 - Le nombre de défauts m' augmente lorsque m augmente, c'est-à-dire lorsque la tranche ReO_3 ou perovskite s'élargit.

2 - L'écart à la composition nominale $\Delta m = |m - m'|$ est égal à 1 pour les faibles valeurs de m et augmente lorsque m augmente.

3 - Pour les tranches "insérées", des largeurs n' ne pourront être observées comme défaut que si la structure ainsi construite est un membre à part entière d'une famille structurale c'est-à-dire une phase stable.

Pour illustrer ces comportements systématiques des variétés de défauts d'intercroissance en fonction de la composition nominale et de leur fréquence de formation, nous prendrons deux exemples dans chacune des familles. Si les techniques de diffraction habituelles (RX et neutrons) permettent de déceler de tels phénomènes structuraux lorsqu'ils apparaissent en nombre important, la microscopie électronique, grâce aux images "directes" de la structure, va permettre une identification immédiate des termes défectueux, m' ou n' , et une répartition statistique si un nombre suffisant de cristaux ont été examinés. C'est dans la famille des bronzes monophosphates à tunnels hexagonaux, BMPT_H , qu'a été choisi le premier exemple. Il s'agit du terme $m = 7$, pour lequel les tranches de type ReO_3 sont larges de sept octaèdres et séparées par des groupements PO_4 formant des tunnels de section hexagonale. La formation de termes $m' = 8$ ($\Delta m = 1$) est le défaut le plus fréquent ; la coexistence des deux tranches, $m = 7$ et $m' = 8$, s'établit dans certaines zones des cristaux, sous la forme de séquences régulières (figure 5). De telles intercroissances complexes peuvent, si elles se forment, à l'échelle de cristaux entiers, donner naissance à de nouveaux membres de la famille qui seront alors caractérisés par des valeurs non entières de m ; l'exemple présenté est un membre de $m = 7,5$ ($(7 + 8)/2$).

Le deuxième exemple est celui du supraconducteur $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$, $m = 4$ et $n = 3$. Pour ce terme de valeur nominale m élevée, il n'est pas rare d'observer des membres $m' = 7$ ($\Delta m' = 3$) ou $n' = 2$. Le premier correspond à l'existence de 7 couches $[\text{CuO}_2]_\infty$ successives, séparées par des couches $[\text{Ca}]_\infty$. Ce terme $m = 7$ n'a jamais, à ce jour, été stabilisé en tant que

phase ; il n'existe qu'en tant que défaut. Le second défaut, $n' = 2$, est également un défaut fréquent (figure 6) ; ceci est en accord avec l'existence de la famille $n' = 2$, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+3}$; à l'opposé, des défauts $n' = 4$ ou $n' = 1$, qui ne correspondent à aucune famille, n'ont jamais ou rarement été observés.

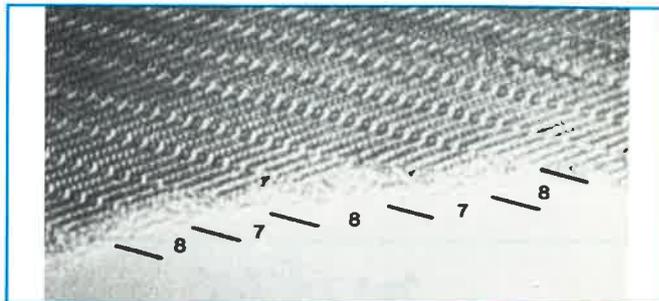


Figure 5 - Image haute résolution d'une intercroissance régulière de membres $m = 7$ et $m = 8$ des bronzes monophosphates de tungstène à tunnels hexagonaux. Les rangées de tunnels correspondent aux rangées où alternent les points brillants et sombres.

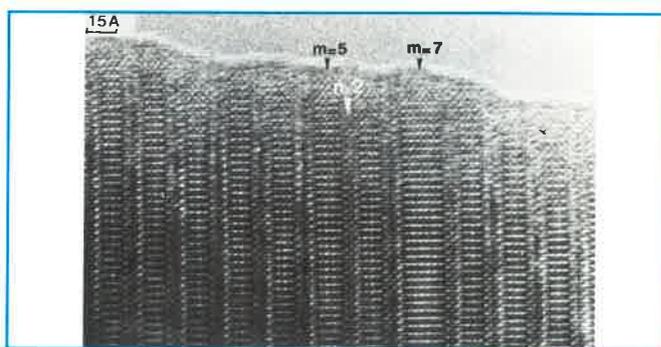


Figure 6 - Exemples de défauts $m' = 5$ et $m' = 7$ dans une matrice $m = 4$. Un défaut $n' = 2$ est également observé dans cette zone (lettres blanches).

■ PRÉVOIR

Déceler l'existence d'une nouvelle famille structurale au travers de la caractérisation des mécanismes structuraux d'une autre famille est l'un des apports essentiels des études nano-structurales. Des exemples très variés ont été observés dans les bronzes phosphates de tungstène et dans les cuprates en couches.

Le cercle des familles s'agrandit

La quatrième faille des phosphates bronzes

Les trois phases BMPT_H , BMPT_P et BDPT_H présentent des relations structurales étroites qui découlent directement de l'existence de groupements mono- ou diphosphates et de tunnels à section hexagonale ou pentagonale. Il est alors tentant de penser à l'existence d'une quatrième famille qui résulterait de la connection de tranches $[\text{WO}_3]_\infty$ par l'intermédiaire de groupements diphosphates en formant des tunnels pentagonaux, c'est-à-dire à l'existence d'une famille BDPT_P (figure 7). Cette famille des BDPT_P n'a jamais pu être caractérisée en tant que

phase mais nombreux sont les cristaux qui présentent une telle structure ; les images montrent sans ambiguïté l'orientation des tranches $[WO_3]_\infty$ et leur connection au travers de tunnels pentagonaux selon le mode envisagé (figure 8). Toutes les observations attestent cependant de la seule existence de membres de valeurs m très élevées ($m > 50$) et il est alors aisé de comprendre pourquoi de tels termes n'ont pu être caractérisés par diffraction de RX sur poudre. Cette quatrième famille, caractérisée par microscopie électronique, prend parfaitement sa place dans le jeu de construction que constitue ce système et permet de compléter son schéma de mécanisme structural (tableau 1).

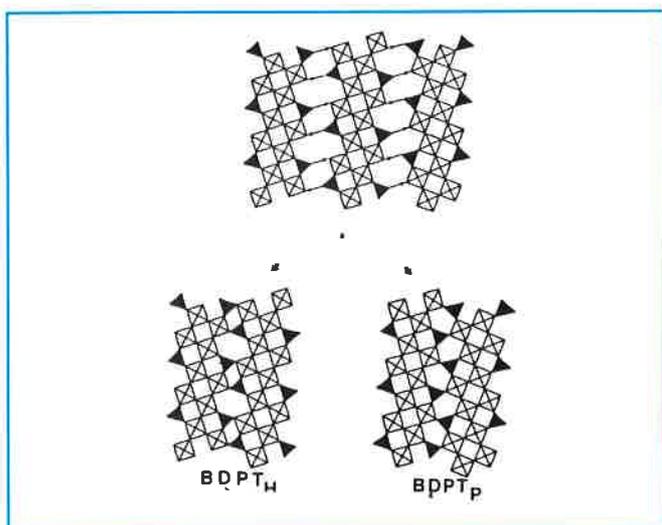


Figure 7 - Hypothèse structurale d'une nouvelle connection entre couches $(WO_3)_m$ par des groupements diphosphates pour former des $BDPT_p$. La structure des $BDPT_H$ et leur mode de connection est présentée à titre de comparaison.

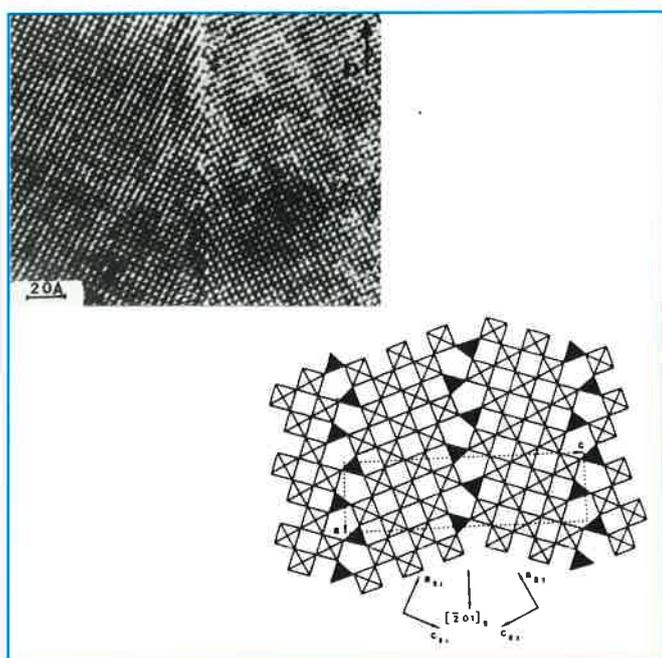
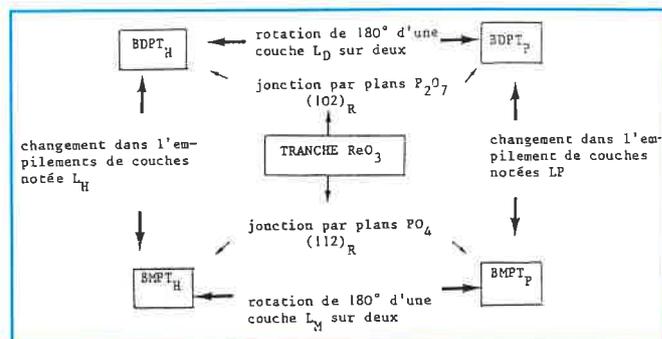


Figure 8 - Image expérimentale d'une connection type $BDPT_p$ et modèle idéalisé pour un hypothétique terme $m = 4$.

Tableau 1 - Les quatre familles des phosphates bronzes



Les couches supplémentaires des cuprates

Parmi les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique, $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ est certainement celui qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études ; sa structure simple, dite de type "123", son apparente facilité de synthèse et ses étonnantes propriétés d'intercalation de l'oxygène en sont les responsables. Sa structure est celle d'une perovskite parfaitement ordonnée où les lacunes d'oxygène impliquent la formation de deux rangées de pyramides à base carrée et d'une rangée de groupements carrés CuO_4 (figure 9). L'intercalation d'une rangée supplémentaire d'atomes au niveau des carrés CuO_4 , sur quelques dizaines de mailles au maximum, est l'un des défauts les plus fréquemment observés. Le contraste au niveau de cette rangée, comparable à celui de la rangée CuO_4 , et la disposition alternée de ces atomes par rapport au cuivre (figure 10) suggèrent la formation locale de deux rangées de carrés CuO_4 joints par les arêtes dans une disposition comparable à celle observée dans la structure $SrCuO_2$. La phase correspondant à cette organisation atomique locale, $YBa_2Cu_4O_8$ de structure dite 124, fut isolée quelques mois après la caractérisation du défaut, sous haute pression.

Les lois structurales qui régissent la formation des défauts permettent non seulement de prévoir la nature et la fréquence de ces défauts mais encore, inversement, elles permettent de prévoir l'existence de phases nouvelles ; il apparaît, en effet, que tout mécanisme structural qui entraîne la formation fréquente d'un défaut est susceptible de conduire à la stabilisation d'une nouvelle phase dont la structure sera basée sur ce mécanisme. L'observation des oxydes de type 1212 (fig. 4b) $TlBa_2NdCu_2O_{7-d}$ par microscopie électronique haute résolution a mis en évidence la formation systématique d'un nouveau type de défaut (figure 11). L'analyse des images a montré que ce défaut pouvait s'interpréter par l'insertion d'une couche cationique supplémentaire au niveau de la couche $[Nd]_\infty$ située

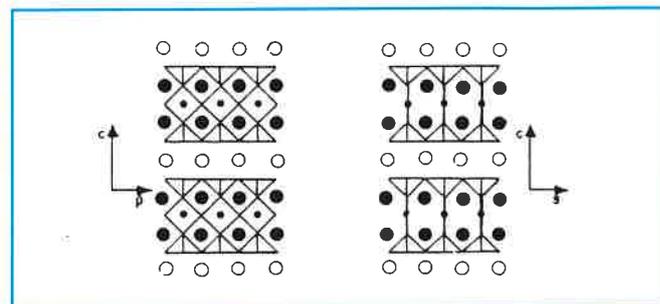


Figure 9 - Structure du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ projetée selon $[100]$ et $[010]$.

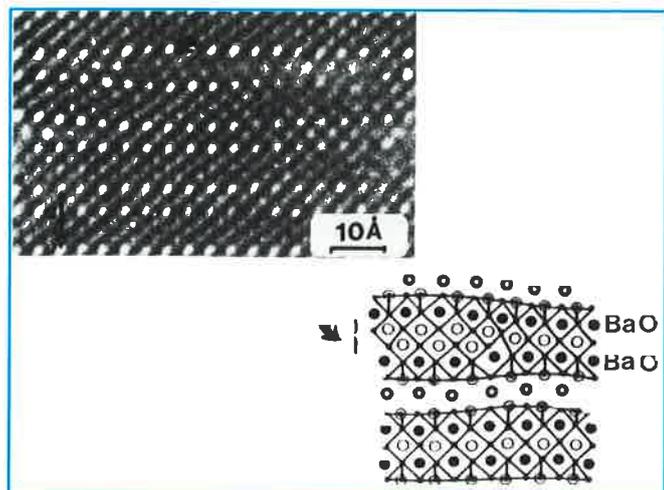


Figure 10 - Image d'un défaut correspondant à l'intercalation d'une rangée [CuO] supplémentaire. Entre les deux rangées [BaO] $_{\infty}$ une double rangée de groupements carrés CuO₄ joints par les arêtes est observée (flèche courbe).

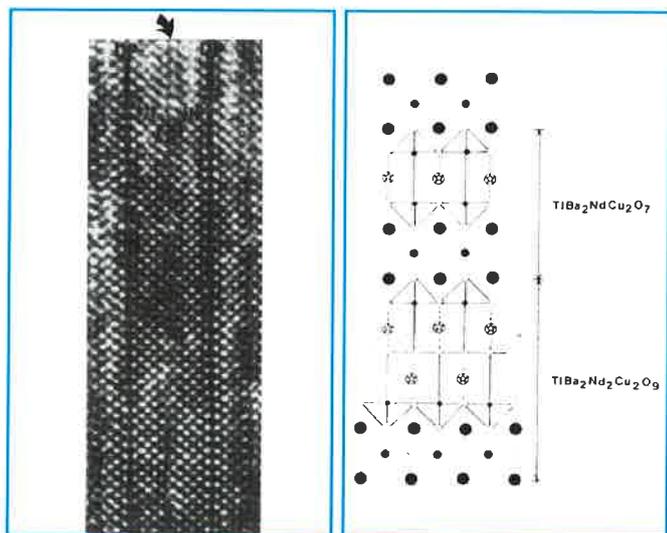


Figure 11 - Image d'un cristal TlBa₂NdCu₂O₇, de type 1212 : au niveau du défaut (flèche courbe), la séquence d'empilement des couches a été modifiée. Localement, une double couche de type fluorine a été stabilisée.

Figure 12 - Modèles comparés des structures TlBa₂NdCu₂O₇ et TlBa₂Nd₂Cu₂O₉. Le deuxième se déduit du premier par intercalation d'une couche [LnO₂] $_{\infty}$ supplémentaire.

entre les deux rangées de pyramides CuO₅. Dans cette couche [Nd] $_{\infty}$, les atomes de néodyme présentent une coordinence cubique semblable à celle observée dans les fluorines. La nouvelle entité formée lors du défaut correspond donc à une double couche de ce type, c'est-à-dire une double couche fluorine (figure 12). La nouvelle phase, basée sur ce mécanisme, a été isolée très vite pour une composition TlBa₂Ln₂Cu₂O₉. Cette couche [A] $_{\infty}$, avec A = Ca, Y, Ln, entourée de deux couches de pyramides CuO₅ est un motif structural commun à plusieurs cuprates en couches : 112, 123, 1212, 2212, 0212, 0201, 0212... ; l'observation du nouveau mécanisme - substitution de la simple couche fluorine par une double couche fluorine - permettait de supposer qu'autant de phases nouvelles pourraient être stabilisées. Toutes ces nouvelles structures ont pu être effectivement isolées et le mécanisme prolongé puisque

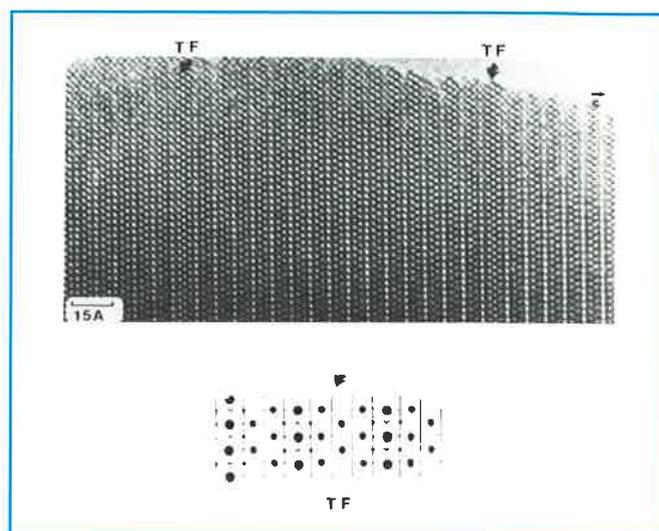


Figure 13 - Dans une structure de type 212, Nd_{1.5}Ce_{0.5}BaFeCuO₇, des triples couches de type fluorine (TF) ont été observées.

des oxydes à "triple couches fluorine" ont également été stabilisés. La micrographie présente l'image d'une structure 212, dérivée de la structure mère 112 selon ce mécanisme et dans laquelle des défauts triple fluorine sont observés (figure 13).

Les groupements phosphates et les cisaillements

Le mécanisme de non-stoechiométrie en oxygène dans les sous oxydes W_nO_{3n-1} s'effectue par "cisaillements" (figure 2a) selon des plans privilégiés {10n} de la maille cubique WO₃. Une analyse simple de la projection [010] des phases à cisaillements {102} et des DPTB_H montre que les deux types de phases sont constitués de tranches WO₃, limitées, parallèlement au plan (102)_{WO₃} soit par des blocs de quatre octaèdres WO₆ joints par les arêtes, soit par des groupements diposphates (figure 14). L'observation de cisaillements "accidentels" dans les grands termes des DPTB_H laissait prévoir la possibilité de créer des nouvelles familles, issues d'une intercroissance complexe de groupements diposphates et de blocs d'octaèdres dans la matrice WO₃. La réduction des DPTB_H a montré qu'une largeur minimum de 20 octaèdres pour la tranche WO₃ était nécessaire pour permettre au mécanisme de cisaillement de s'établir. Au delà de cette limite, il est possible d'obtenir des cristaux très réguliers où les tunnels hexagonaux et les blocs d'octaèdres alternent régulièrement dans une famille d'intercroissance DP-{102}CSP-

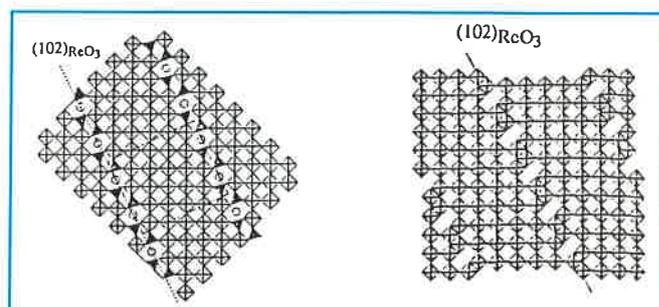


Figure 14 - Les tranches (WO₃)_m peuvent être connectées par des groupements diposphates ou des blocs de 2 x 2 octaèdres cisailés. Le plan de jonction est {102} dans les deux cas.

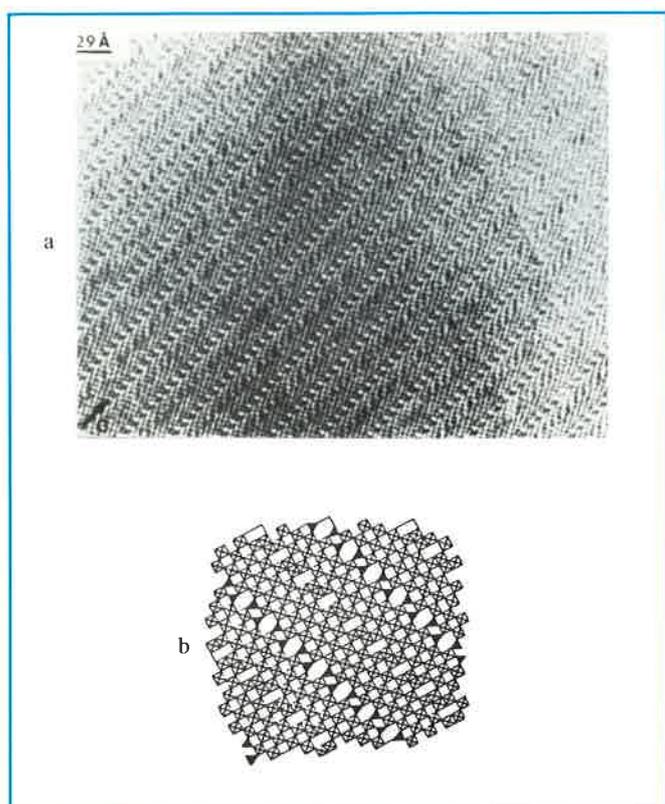


Figure 15 - Intercroissance régulière de plans "diphosphates" et de plans de cisaillements {102} dans une matrice WO_3 : a) image, b) modèle idéalisé.

Un exemple de terme $m = 15$ est présenté figure 15 où les tunnels de type perovskite apparaissent sous la forme de taches grises, les rangées de taches claires correspondent aux tunnels hexagonaux et les rangées de taches sombres aux plans de cisaillement. L'observation de nombreux cristaux a montré que la coexistence de ces deux mécanismes dans une matrice WO_3 pouvait s'effectuer sous des formes multiples telles la formation de cisaillements {103} ou de cisaillements mixtes et le prolongement de rangées de tunnels diphosphates par des blocs d'octaèdres (figure 16).

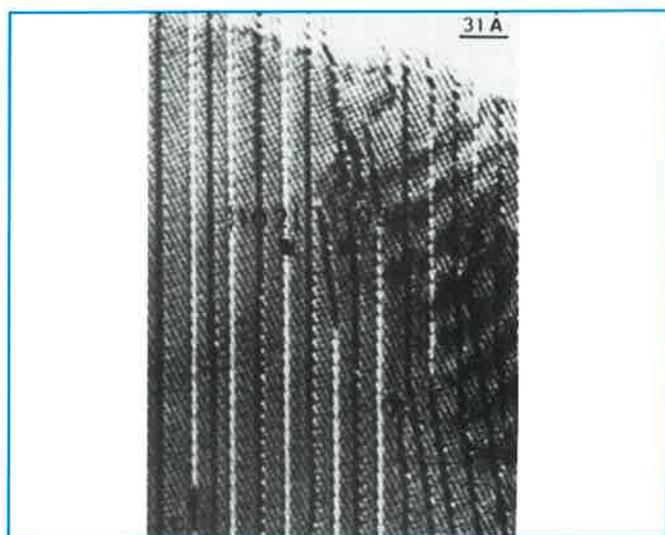


Figure 16 - Exemples de cisaillements {103} et de cisaillements mixtes dans un $BDPT_H$. La jonction entre les plans diphosphates (lignes blanches) et les plans de cisaillement (lignes sombres) s'effectue aisément.

COMPRENDRE

La reconnaissance et la prévision des mécanismes de non-stoechiométrie sont les deux premières étapes des études nanostructurales. Il en existe une troisième tout aussi importante : comprendre leur rôle et, particulièrement, leur influence sur le comportement physique des matériaux.

Pour illustrer cette démarche, nous nous limiterons aux cuprates et à leurs spectaculaires propriétés ; parmi eux, les oxydes $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, de type 2212, peuvent présenter une teneur variable en oxygène et une non-stoechiométrie en thallium.

Le rôle des recuits

La synthèse de ces matériaux est effectuée en tube scellé sous pression d'oxygène. Les oxydes bruts de synthèse présentent une température critique de 108 K. L'optimisation de cette T_c est effectuée par recuits à basse température en atmosphère réductrice (90 % Ar/10 % H_2) ; la basse température (< 300 °C) est rendue nécessaire pour éviter les pertes d'oxydes de thallium volatils qui rendent plus complexe l'interprétation et l'atmosphère réductrice pour permettre un départ d'oxygène à ces basses températures. Dans ces conditions, la température critique peut être "montée" jusqu'à 119 K. L'observation en microscopie haute résolution de ces matériaux optimisés montre qu'aucune différence nanoscopique n'est enregistrée par rapport aux matériaux bruts de synthèse ; le contraste des images est, en tous points, semblable et aucun mécanisme extrinsèque n'a été engagé par la perte d'oxygène. Il est donc alors possible de conclure que ce traitement conduit à une optimisation du taux de porteurs se produisant de façon statistique et homogène dans la matrice.

Le rôle de la non-stoechiométrie

Revenons aux matériaux bruts de synthèse ; lors des premières synthèses, réalisées en 1988, la présence de satellites en positions incommensurables dans les clichés de diffraction électronique de $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ fut l'objet d'une polémique ; c'est l'étude des possibilités de non-stoechiométrie en thallium qui apporta, trois ans plus tard, la solution. En effet, l'étude de la solution solide $Tl_{2-x}Ba_2CaCu_2O_{8-d}$, $0 \leq x \leq 0,4$, démontra l'absence de satellite pour $x \sim 0$ donc pour les composés stoechiométriques ; au contraire, les oxydes déficitaires en thallium présentaient de façon systématique ces satellites (figure 17c). L'ambiguïté originelle était donc levée : selon les conditions de synthèse, une perte de thallium pouvait se produire, entraînant alors la formation de satellites. Quelle est l'origine de ces satellites ? L'étude en haute résolution montre que leur présence est corrélée à l'existence de zones modulées, plus ou moins étendues, dans les cristaux. Il apparaît (par l'observation des séries focales) que ces modulations proviennent de variations de contraste au niveau des couches BaO-TlO-TlO-BaO, c'est-à-dire des couches de type NaCl (figure 17). Ces modulations se produisent selon les plans (111) de la structure NaCl, suggérant des mises en ordre locales des ions Tl et des lacunes, d'une part, et des anions oxygène et des lacunes d'autre part. Il est important de noter que ces modulations se produisent au sein de cristaux dont le contraste est tout à fait régulier et en accord avec le contraste attendu des images calculées. Ces observations permettent donc de conclure que la non-stoechiométrie en thallium se fait de façon générale par une distribution aléatoire des atomes et des lacunes dans les couches $[TlO]_\infty$ mais que, par zones, une mise en ordre s'établit dans les plans

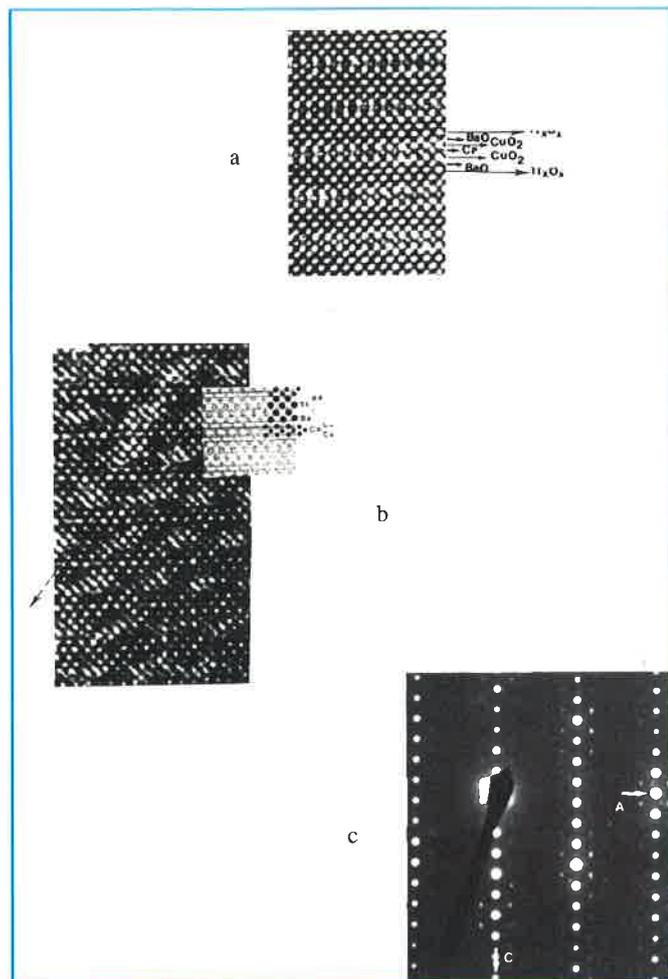


Figure 17 - a) image d'un cristal régulier de type 2212, $Tl_{2-x}Ba_2CaCu_2O_8$; b) image d'une zone modulée et comparaison avec l'image calculée d'une zone régulière, c) les modulations entraînent la formation de satellites sur les clichés de D.E.

$(111)_{NaCl}$ sous la forme de modulations se traduisant, en diffraction électronique, par la formation de satellites. Ces phénomènes sont donc, en quelque sorte, un "signe extérieur" de cette non stoechiométrie en thallium. Il est un autre signe extérieur qui correspond à la formation, non plus de doubles couches $[TlO]_{\infty}$ de l'oxyde 2212 $TlBa_2CaCu_2O_8$, mais de simples

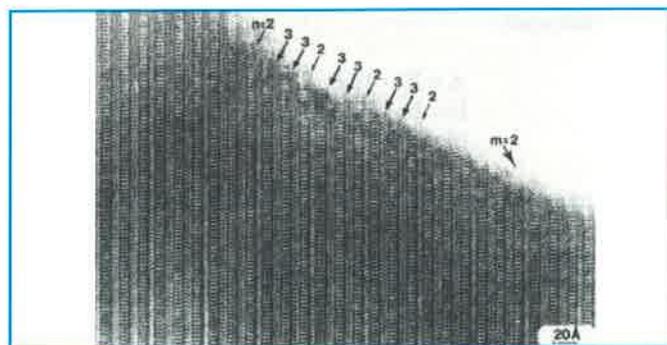


Figure 18 - Le déficit en thallium peut entraîner la formation de simple couche de thallium ($n' = 2$) dans une matrice $n = 3$. Exemple de mise en ordre à longue distance de termes $n' = 2$ et $n = 3$. Le nouveau terme résultant de l'intercroissance est $n = 2,66 ((2 \times 3 + 2)/2)$.

couches $[TlO]_{\infty}$ semblables à celles observées dans l'oxyde 1212 $TlBa_2CaCu_2O_8$ (figure 18). Les mesures magnétiques effectuées, sur les deux oxydes limites de la solution $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ et $Tl_{1,6}Ba_2CaCu_2O_{8-d}$, montrent que les deux matériaux présentent des températures critiques et des volumes diamagnétiques comparables après optimisation. Il apparaît ainsi que la présence de ces phénomènes nanostructuraux, modulations et intercroissances, liés à la non-stoechiométrie en thallium, ne jouent pas un rôle essentiel dans le comportement supraconducteur des oxydes de thallium 2212.

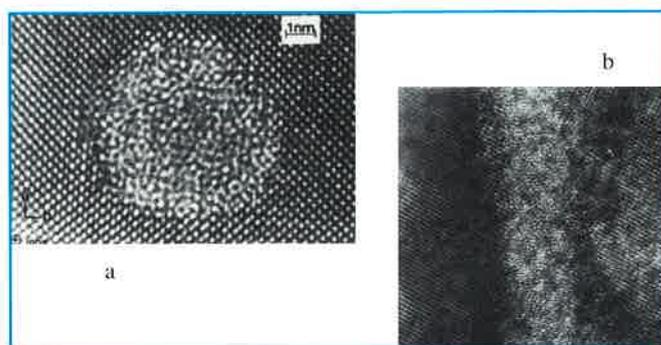


Figure 19 - Image de traces créées par les ions lourds dans la pérovskite déficiente en oxygène $YBa_2Cu_3O_7$: a) le faisceau d'ion est perpendiculaire au cristal, b) vue longitudinale de la trace. Au coeur de la trace, le matériau est amorphisé.

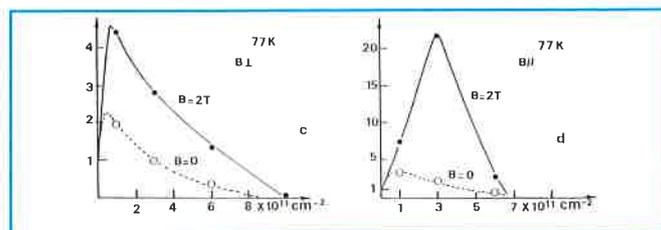


Figure 20 - Variations de la densité de courant critique avec la fluence : a) champ perpendiculaire aux traces, b) champ parallèle aux traces.

Les défauts sur commande

Pour conclure cette étude des corrélations nanostructures-propriétés, nous citerons l'exemple de défauts, créés à volonté et dont nous connaissons la morphologie. Il s'agit des traces créées par l'irradiation des matériaux par les ions lourds de Ganil. Avec une énergie et une fluence données, il est possible de créer dans les matériaux des défauts qui se présentent sous la forme de tubes, de quelques dizaines d'angströms de diamètre, au sein desquels la matière est totalement désorganisée. Ces tubes sont parallèles à la direction des ions et "traversent" les cristaux irradiés (figure 19). Les mesures d'aimantation effectuées sur ces matériaux montrent que les cycles d'hystérésis et, par suite, les densités de courant critique sont très sensibles à la densité et à l'orientation des traces ainsi créées (figure 20). Ces quelques exemples de phénomènes de non-stoechiométrie nous ont permis d'illustrer les apports des caractérisations nanostructurales à l'étude des matériaux. Ils mettent en évidence la richesse, quelquefois insoupçonnée, des mécanismes de non-stoechiométrie et montrent combien il est important de connaître leur existence dans une démarche de compréhension des structures des matériaux et de leurs propriétés physiques ou chimiques.