



HAL
open science

Supraconductivité en dessous de 120 K de nouveaux composés au thallium

B. Giordanengo, M. Hervieu, A. Maignan, Christine Martin, Christine Michel, J. Provost, B. Raveau, André Sulpice, R. Tournier

► **To cite this version:**

B. Giordanengo, M. Hervieu, A. Maignan, Christine Martin, Christine Michel, et al.. Supraconductivité en dessous de 120 K de nouveaux composés au thallium. *Revue de Physique Appliquée*, 1989, 24 (5), pp.479-483. 10.1051/rphysap:01989002405047900 . jpa-00246070

HAL Id: jpa-00246070

<https://hal.science/jpa-00246070>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification

Physics Abstracts

74.30C — 74.60M — 74.70V

Supraconductivité en dessous de 120 K de nouveaux composés au thallium

B. Giordanengo ^(1,3), M. Hervieu ⁽²⁾, A. Maignan ⁽²⁾, C. Martin ⁽²⁾, C. Michel ⁽²⁾, J. Provost ⁽²⁾, B. Raveau ⁽²⁾, A. Sulpice ⁽¹⁾ et R. Tournier ⁽¹⁾

⁽¹⁾ CRTBT, CNRS B.P. 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

⁽²⁾ CRISMAT, Bd Maréchal Juin, 14032 Caen Cedex, France

⁽³⁾ MERLIN-GERIN, Usine A 2 rue H. Tarze, 38000 Grenoble, France

(Reçu le 9 décembre 1988, accepté le 30 janvier 1989)

Résumé. — Des échantillons de la phase $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ bien cristallisée ont été observés supraconducteurs ou normaux en dessous de 108 K suivant leur stœchiométrie. Cette observation montre que la valence mixte (Cu^{II-O^-}) induite par les lacunes ou les substitutions sur les différents sites accroît la supraconductivité de cette phase. La nouvelle phase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$, qui contient intrinsèquement une valence mixte, a été observée, en effet Meissner, supraconductrice en volume avec une transition étroite à 120 K.

Abstract. — Well-crystallized $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ phases have been observed superconducting or normal below 108 K depending on their stoichiometry. This observation is an evidence that a (Cu^{II-O^-}) mixed valence induced by vacancies or substitutions on different sites gives rise to superconductivity in this phase. The new phase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ which intrinsically contains a mixed valence has been observed as having a sharp transition to bulk superconductivity in the Meissner effect at a critical temperature of 120 K.

La supraconductivité au-dessus de 100 K a récemment été découverte dans les composés Tl-Ba-Ca-Cu-O [1, 2]. Deux phases $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ et $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ sont supraconductrices [3-4] en dessous de 108 K et 125 K respectivement [5-11]. Une nouvelle phase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ correspondant à l'intercroissance de doubles couches pérovskites déficitaires en oxygène avec des doubles couches de type AO (A = Ba, Tl) a récemment été observée supraconductrice [12, 13] à 120 K. Nous proposons de donner des valeurs quantitatives de l'effet Meissner et de l'effet d'écran pour être sûr que la phase supraconductrice est bien majoritaire dans l'échantillon. La comparaison des mesures magnétiques et de diffraction de rayons X permet de confirmer que la supraconductivité en volume existe quand le composé contient intrinsèquement des états de valence mixte, ou quand il y a des substitutions, lacunes ou intercroissances d'une phase à valence mixte.

Des cycles d'aimantation à haut champ, à différentes températures, ont permis de calculer les champs critiques thermodynamiques correspondant à ces températures.

Les composés au thallium $Tl_{2-x}Ba_2CaCu_2O_8$ notés « 2212 » ont une structure similaire [14, 15] au

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Fig. 1A). Les paramètres de la cellule quadratique sont $a = 3,86 \text{ \AA}$ et $c = 29,3 \text{ \AA}$. Les études structurales [9, 11] montrent l'existence d'une non-stœchiométrie en thallium. De plus l'étude au microscope électronique [9] montre l'existence de nombreux défauts d'empilement, aussi bien dans les couches de type NaCl que dans les couches pérovskites, qui peuvent accroître beaucoup le volume supraconducteur.

Résultats.

1. LES COMPOSÉS « 2212 ». — Ils ont été préparés à partir de Tl_2O_3 , BaO_2 , CaO et CuO avec différentes compositions initiales, puis pressés sous forme de pastilles et placés dans un creuset en alumine. Les échantillons sont chauffés dans une ampoule scellée en silice à une température comprise entre 750 °C et 830 °C durant 5 h. Les spectres de diffraction de rayons X des échantillons notés A, B et C sont montrés à la figure 2. La composition initiale de l'échantillon A est $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Malgré cette composition, on obtient la phase « 2212 » parfaitement cristallisée (Fig. 2A) avec un volume supraconducteur négligeable (Fig. 3). Deux phases supraconductrices sont visibles [5, 12]. L'une avec un

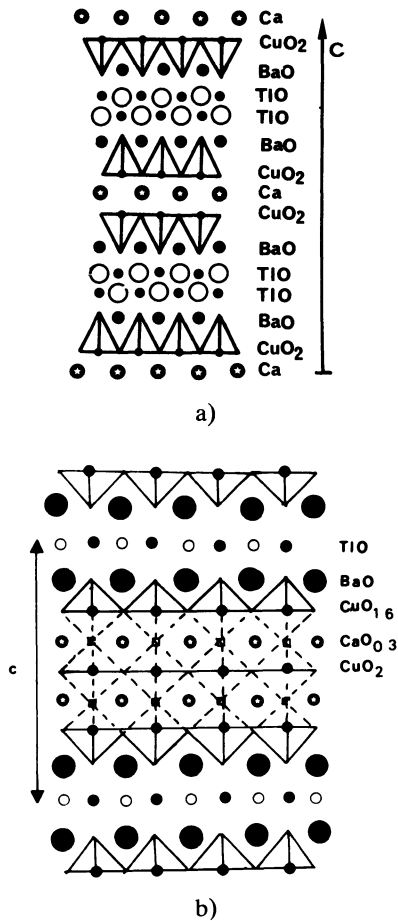


Fig. 1. — a) Structure idéale de la phase « 2212 ». b) Structure idéale de la phase « 1223 ».

[Ideal structure of « 2212 » phase. Ideal structure of « 1223 » phase.]

T_c à 108 K et l'autre à 115 K. Le T_c à 108 K provient de la phase « 2212 » qui ne doit pas représenter plus de 3 % du volume total de l'échantillon. L'autre phase peut être $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ qui a un T_c de 125 K ou $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ qui a un T_c de 120 K.

La figure 2B montre le spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon B de composition initiale $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_4O_{12}$. Ce spectre est très proche du précédent mais il n'y a qu'une phase supraconductrice transitant à 108 K et qui représente au moins 30 % du volume de l'échantillon. L'échantillon est fritté et a, sous un champ appliqué de 2 Oe, une susceptibilité proche de $-1/4 \pi$ à 4 K. Ces deux exemples montrent que la phase « 2212 » n'est pas toujours supraconductrice et nécessite des défauts de stœchiométrie pour pouvoir posséder un grand volume supraconducteur. La présence dans la phase « 2212 » de défauts d'intercroissance « $TlBa_2CaCu_2O_7$ » entraîne un déficit en thallium en accord avec la formule $Tl_{2-x}Ba_2CaCu_2O_8$. Cette observation peut expliquer une supraconductivité créée par la valence mixte induite par ces défauts.

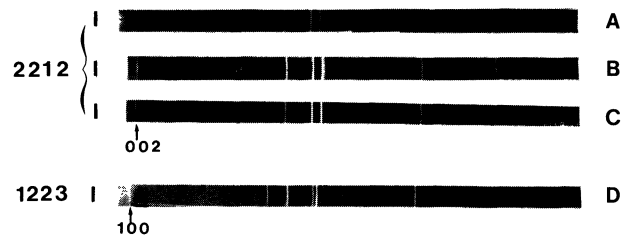


Fig. 2. — Spectre de diffraction de rayons X des échantillons A, B, C et D. (A) Composé de phase « 2212 » bien cristallisée bien que le volume supraconducteur soit négligeable (voir Fig. 3). (B) Spectre très ressemblant au précédent. Par contre il y a un grand volume (voir Fig. 4) supraconducteur dû à la phase « 2212 ». (C) Le spectre de rayons X présente quelques raies élargies probablement à cause de nombreux défauts d'empilement. Cet échantillon contient 3 phases supraconductrices (voir Fig. 5). (D) Spectre de la phase $Tl_{0.7}Ba_2Ca_2Cu_3O_{9-y}$. Cette phase est très bien cristallisée.

[X-ray diffraction patterns of sample A, B, C and D. (A) « 2212 » phase compound well-crystallized with a negligible superconducting volume (see Fig. 3). (B) This pattern is very similar to the 1st but the superconducting volume is large (see Fig. 4). (C) The pattern exhibits some broadened reflexions which probably result from occurrence of numerous stacking defects. This sample contains 3 superconducting phases (see Fig. 5). (D) X-ray diffraction pattern of the $Tl_{0.7}Ba_2Ca_2Cu_3O_{9-y}$ phase. This phase is very well crystallized.]

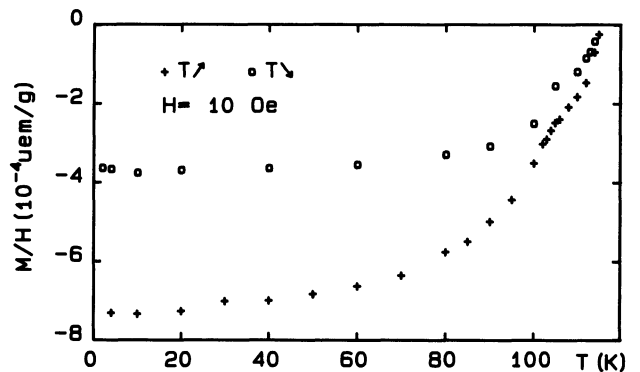


Fig. 3. — Susceptibilité, sous 10 Oe, de l'échantillon A en refroidissement sous champ et après refroidissement sans champ.

[Zero field-cooled and field-cooled susceptibility in 10 Oe of the sample A.]

Un troisième échantillon noté C, de composition initiale $TlBa_2CaCu_2O_8$, a été préparé de la même manière que les deux premiers échantillons. Le volume supraconducteur (Fig. 5) est environ le même que celui du deuxième échantillon. Il y a 3 phases supraconductrices avec des transitions à 125 K, 100 K et 85 K. Le spectre de diffraction de rayons X (Fig. 2C) montre plusieurs raies élargies, notamment la raie 002, qui résulte probablement de

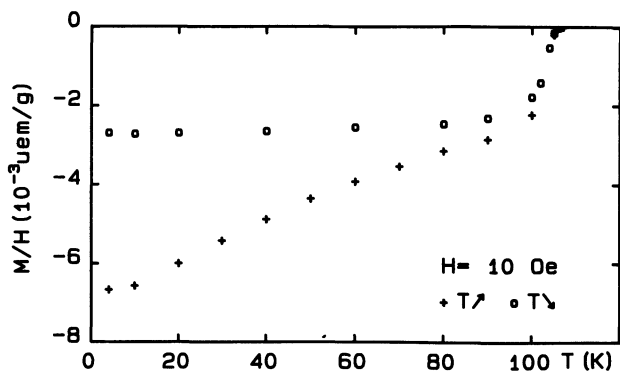


Fig. 4. — Susceptibilité, sous 10 Oe, de l'échantillon B en refroidissement sous champ et après refroidissement sans champ.

[Zero field-cooled and field-cooled susceptibility in 10 Oe of the sample B.]

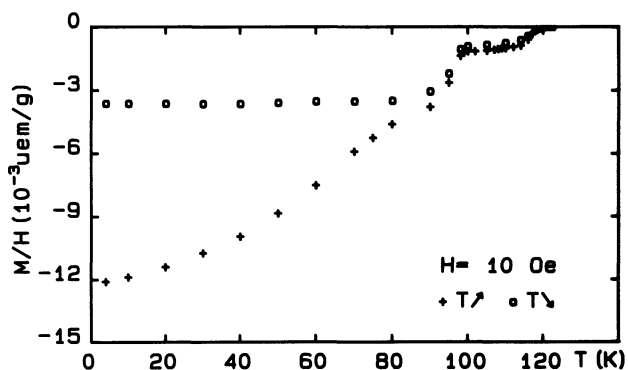


Fig. 5. — Susceptibilité, sous 10 Oe, de l'échantillon C en refroidissement sous champ et après refroidissement sans champ.

[Zero field-cooled and field-cooled susceptibility in 10 Oe of the sample C.]

la présence de nombreux défauts d'empilement. La première phase est $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ supraconductrice jusqu'à 125 K, la seconde phase peut être « 2212 » ou « 1212 » et la troisième $Tl_2Ba_2CuO_6$.

2. LES COMPOSÉS « 1223 ». — Une nouvelle famille supraconductrice a récemment été synthétisée dans le système Tl-Ba-Ca-Cu-O [12, 13]. Sa structure diffère de celle connue par l'épaisseur de la couche de type NaCl qui est double (Fig. 1B). Les paramètres de la cellule quadratique sont $a = 3,844 \text{ \AA}$ et $c = 15,88 \text{ \AA}$. Un déficit en thallium est observé. La transition supraconductrice est observée à 120 K en effet Meissner.

Deux échantillons ont été préparés avec une composition initiale $Tl_{0,7}Ba_2Ca_2Cu_3O_{9-y}$, résultant de l'analyse structurale. Le spectre de diffraction de rayons X (Fig. 2D) montre que cette phase est pure et bien cristallisée. Pour le premier échantillon, on

observe une transition étroite à 120 K aussi bien pour l'effet d'écran (mesure de l'aimantation après refroidissement en champ nul) qu'en effet Meissner (refroidissement sous champ) (Fig. 6) ; le deuxième transite aussi à 120 K mais avec une transition large (Fig. 7). L'effet Meissner correspond pour les deux échantillons à environ 30 % du volume, alors que l'effet d'écran, sous un champ de 2 Oe correspond à un diamagnétisme parfait. Le deuxième échantillon doit contenir une autre phase avec un T_c de l'ordre de 100 K. Les mesures d'aimantation en bas champ ($H < 10 \text{ Oe}$) présentent un comportement non linéaire qui montre que les échantillons ne sont pas bien frittés.

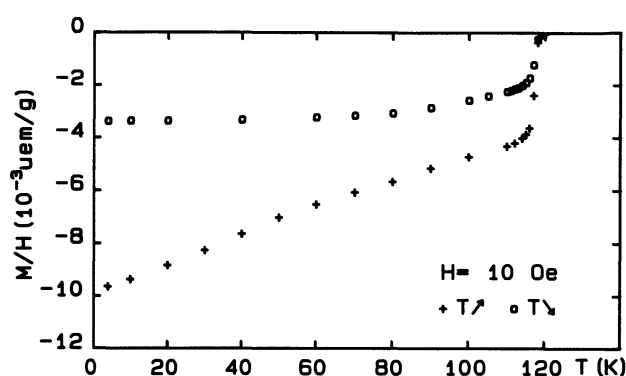


Fig. 6. — Susceptibilité, sous 10 Oe, du 1^{er} échantillon de phase « 1223 » en refroidissement sous champ et après refroidissement sans champ.

[Zero field-cooled and field-cooled susceptibility in 10 Oe of the 1st sample of « 1223 » phase.]

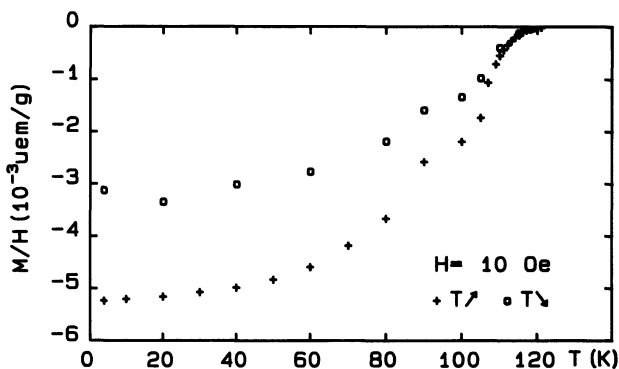


Fig. 7. — Susceptibilité, sous 10 Oe, du 2^e échantillon de phase « 1223 » en refroidissement sous champ et après refroidissement sans champ.

[Zero field-cooled and field-cooled susceptibility in 10 Oe of the 2nd sample of « 1223 » phase.]

Un troisième échantillon de formule initiale $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ a été étudié. Il se présente sous la forme d'un barreau de dimension $6,3 \times 0,65 \times 1,4 \text{ mm}^3$. Sous 50 Oe (appliqués parallèlement à la

plus grande dimension de l'échantillon), en effet Meissner et en effet d'écran, il présente une transition très étroite à 120 K (Fig. 8). L'effet Meissner correspond, à 5 K, à 20 % du volume, tandis que l'effet d'écran représente 50 % du volume.

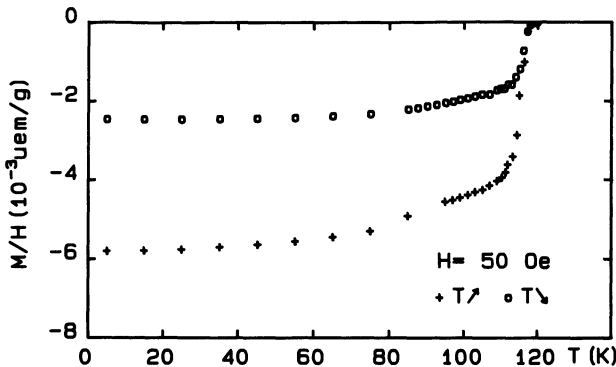


Fig. 8. — Susceptibilité, sous 50 Oe, du 3^e échantillon de phase « 1223 » en refroidissement sous champ et après refroidissement sans champ.

[Zero field-cooled and field-cooled susceptibility in 50 Oe of the 3rd sample of « 1223 » phase.]

Des cycles d'aimantation en fonction du champ ont été réalisés sur le troisième échantillon. Ces cycles ont été faits sous un champ appliqué variant de 0 à 50 kOe, et à des températures de 77 K à 110 K, ainsi que 150 K pour avoir la susceptibilité de l'état normal. Ces courbes sont parfaitement réversibles pour les champs appliqués supérieurs à 1 kOe. La figure 9 montre les courbes de montée en champ, après refroidissement sans champ, pour des champs inférieurs à 5 kOe. La réversibilité des courbes d'aimantation nous permet de calculer le champ critique thermodynamique H_c en fonction de la

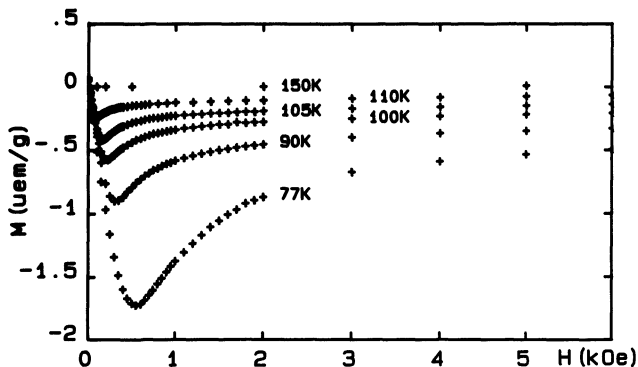


Fig. 9. — Courbes $M(H)$ à haut champ du 3^e échantillon de phase « 1223 ». Ces cycles faits entre 77 et 150 K sont parfaitement réversibles de 10 à 50 kOe.

[$M(H)$ curves at high field of 3rd sample of « 1223 » phase. These loops in the temperature range of 77 K-150 K are perfectly reversible for fields of 10 to 50 kOe.]

température car la surface sous la courbe $M(H)$ est égale à l'énergie de condensation :

$$F_n - F_s = \frac{H_c^2}{8\pi}$$

Les surfaces ont été évaluées par rapport à la courbe à l'état normal (à $T = 150$ K), et en extrapolant linéairement les courbes au-dessus de 50 kOe ; ce qui donne une valeur par défaut de la surface et donc de H_c . Les valeurs trouvées sont reportées figure 10.

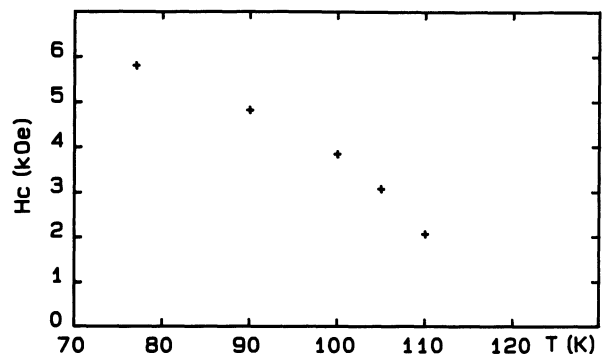


Fig. 10. — Le champ critique thermodynamique représenté sur cette figure est calculé en supposant que la fraction supraconductrice est déterminée à partir de la susceptibilité mesurée par refroidissement sous champ (effet Meissner). On prend pour référence une assemblée de grains sphériques de susceptibilité $\chi = -3/8\pi$ pour ramener l'énergie de condensation à l'unité de volume de matériau supraconducteur.

[The thermodynamical critical field shown in this figure is calculated with the supposition that the superconducting fraction is determined with the susceptibility measured in field-cooled (Meissner effect). A collection of spherical grains of susceptibility $\chi = -3/8\pi$ is chosen as reference for reduce the condensation energy to the unit volume of superconducting material.]

Conclusion.

La susceptibilité après refroidissement en champ nul et en refroidissement sous champ de différents composés au thallium a été étudiée. Les courbes d'aimantation en fonction de la température des échantillons multiphasés présentent plusieurs transitions aux températures critiques des différentes phases. La phase « 2212 » bien cristallisée peut être normale ou supraconductrice suivant le taux de défauts. Cette structure nécessite une valence mixte induite pour être supraconductrice en volume.

La phase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ peut être facilement préparée avec une supraconductivité de volume. La transition est observée à 120 K. Ce composé est stabilisé en partant d'un déficit en thallium qui n'est cependant pas nécessaire pour obtenir une supraconductivité en volume car cette phase contient un taux

de valence mixte intrinsèque. Les cycles d'hystérésis magnétiques montrent une parfaite réversibilité à haut champ ce qui a permis de calculer H_c qui vaut 5,8 kOe à 77 K.

Bibliographie

- [1] SHENG Z. Z., HERMANN A. M., *Nature* **332** (1988) 55.
- [2] HAZEN R. M., FINGER L. W., ANGEL L. W., ANGEL R. J., PREVITT C. T., ROSS N. L., HADIDIACOS C. G., HEANEY P. J., VEBLEN D. R., SHENG Z. Z., EL ALI A., HERMANN A. M., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1657.
- [3] MICHEL C., HERVIEU M., BOREL M. M., GRANDIN A., DESLANDES F., PROVOST J., RAVEAU B., *Z. Phys. B* **68** (1987) 421.
- [4] MAEDA M., TANAKA Y., FUKUTOMI M., ASANO T., *Jpn J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L-209.
- [5] PARKIN S. S. P., LEE V. Y., ENGLER E. M., NAZZAL A. I., HUANG T. C., GORMAN G., SAVOY R., BEYERS R., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2539.
- [6] HERVIEU M., MICHEL C., MAIGNAN A., MARTIN C., RAVEAU B., *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 419.
- [7] ZHAO Z. X., CHEN L. Q., MAI Z. H., HUANG Y. Z., XIAO Z. L., CHU X., ZHENG D. N., JIA S. L., WANG J. H., CHEN G. H., NI Y. M., BI J. Q., YANG Q. S., SHEN D. H., WANG L. Z., à paraître dans M.P.B.L./Singapore.
- [8] LIANG J. K., HUANG J. Q., RAO G. H., XIE S. S., ZHANG Y. L., CHE G. C., CHENG X. R., *J. Phys. D* **21** (1988) 1031.
- [9] MAIGNAN A., MICHEL C., HERVIEU M., MARTIN C., GROULT D., RAVEAU B., *Mod. Phys. Lett.* **9** (1988) 1103.
- [10] GAO L., HUANG Z. J., MENG R. L., HOR P. H., BECHTOLD J., SUN Y. Y., CHU C. W., SHENG Z. Z., HERMANN A. M., *Nature* **332** (1988) 623.
- [11] SUBRAMANIAN M. A., CALABRESE J. C., TORARDI C. C., GOPALAKRISHNAN J., ASKEY T. R., FLIPPEN R. B., MORISSEY K. J., CHOWDHY U., SLEIGHT A. W., *Nature* **332** (1988) 420.
- [12] MARTIN C., MICHEL C., MAIGNAN A., HERVIEU M., RAVEAU B., *C. R. Acad. Sci. Paris* **307**, série II (1988) 27-32.
- [13] PARKIN S. S. P., LEE V. Y., NAZZAL A. I., SAVOY R., BEYERS R., LA PLACA S. (preprint).
- [14] TARASCON J. M., LE PAGE Y., BARBOUX P., BAGLEY B. G., GREENE L. H., MC KINNON W. R., HULL G. W., GIROUD M., HWANG D. M., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2504.
- [15] HEWATT E. A. *et al.*, Proc. Interlaken Conf. on High T_c superconductors 29 fév.-4 mars 1988.
-