



HAL
open science

Nouveaux supraconducteurs à haute température critique à base de mercure

Christine Michel, M. Hervieu, Christine Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, F. Goutenoire, M. Huvé, B. Raveau

► **To cite this version:**

Christine Michel, M. Hervieu, Christine Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, et al.. Nouveaux supraconducteurs à haute température critique à base de mercure. *Journal de Physique III*, 1994, 4 (11), pp.2079-2091. 10.1051/jp3:1994260 . jpa-00249244

HAL Id: jpa-00249244

<https://hal.science/jpa-00249244>

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

61.10 — 74.70J — 81.20E

Nouveaux supraconducteurs à haute température critique à base de mercure

C. Michel, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, F. Goutenoire, M. Huvé et B. Raveau

Laboratoire CRISMAT, URA 1318, ISMRA, Bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France

(Reçu le 3 février 1994, accepté le 6 avril 1994)

Résumé. — Les caractéristiques structurales et supraconductrices de nouveaux oxydes à base de mercure, dans lesquels le mercure est partiellement remplacé par un autre cation, sont décrites. Dans la majorité des cas, ces oxydes sont caractérisés par une monocouche $[\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_\delta]_\infty$, cependant, pour la première fois un composé contenant une double couche majoritaire en mercure est isolé. Les températures critiques varient dans un large domaine (0-130 K) mais restent inférieures à celles des oxydes parents « tout mercure ». L'influence des recuits sous des atmosphères diverses est discutée.

Abstract. — Structural and superconducting properties of new cations substituted mercury based oxides are described. They are mainly characterized by $[\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_\delta]_\infty$ monolayers, however a compound with doubled $[\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_\delta]_\infty$ layer is described for the first time. Critical temperatures vary in a large range $0 \leq T_c \leq 130$ K, but they are lower than those of related to pure mercury oxides. The influence of annealings in various atmospheres upon T_c is discussed.

Introduction.

Les supraconducteurs à base de thallium ont longtemps détenu le record de température critique avec une valeur voisine de 125 K. Ils ont été récemment détrônés par une nouvelle famille de composés à base de mercure, pour lesquels une température critique allant jusqu'à 150 K a été publiée [1] par application d'une forte pression. Il existe en fait de grandes similitudes entre les deux familles de composés. Tout d'abord, d'un point de vue structural, les supraconducteurs à base de mercure se déduisent facilement de ceux au thallium contenant une seule couche $[\text{TlO}]_\infty$, en remplaçant la couche thallium-oxygène par une couche mercure contenant peu d'oxygène. Le mercure présente donc une coordinence essentiellement II, linéaire, avec une distance Hg-O comprise entre 1,95 Å [2] et 2,0 Å [3]. On peut donc les représenter par la formule générale $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ où δ représente la quantité d'oxygène contenu dans le plan mercure. Quatre composés appartenant à cette famille ont actuellement été synthétisés, ils correspondent à $m = 1, 2, 3, 4$ [2-5]. Le second point commun entre les supraconducteurs à base de mercure et ceux à base de thallium réside dans le fait que

le maximum de T_c (133 K pour les composés du mercure dans des conditions normales de pression [5]) est obtenu pour $m = 3$. Par contre, à la différence des composés du thallium, ces nouvelles phases sont difficiles à obtenir à l'état pur et leur synthèse nécessite l'utilisation de fortes pressions (plusieurs dizaines de kilobars). Afin de tenter de surmonter ce handicap, nous avons cherché à stabiliser ces phases en substituant partiellement le mercure par un autre cation que l'on rencontre habituellement dans les oxydes supraconducteurs (bismuth, thallium, plomb..). Pour certains cations comme le bismuth et le plomb, nous avons été amenés à remplacer le baryum par le strontium afin d'éviter la formation de phases stables comme $BaBiO_3$. D'autre part, des cations pouvant prendre facilement un degré d'oxydation élevé, comme le praséodyme, ont été utilisés pour tenter de stabiliser des oxydes à deux couches de mercure. Les résultats obtenus sont décrits ci-après.

Techniques expérimentales.

Selon les compositions, les synthèses sont réalisées soit à partir des oxydes commerciaux simples et des peroxydes d'alcalino-terreux (SrO_2 , BaO_2), soit à partir des mêmes oxydes et de $SrCuO_2$. Les détails sont donnés dans les références [6] à [15]. HgO étant volatil et se décomposant à basse température, environ 350 °C, toutes les synthèses sont réalisées en tube de quartz scellé sous vide. La décomposition des peroxydes BaO_2 ou SrO_2 lors de la réaction assure dans le tube une pression de quelques bars. Les synthèses sont réalisées en quelques heures à des températures comprises entre 800 °C et 900 °C.

Les diagrammes de diffraction X sont réalisés à partir des poudres, soit à l'aide d'un diffractomètre Philips (radiation CuK_α), soit à l'aide d'un diffractomètre Seifert équipé d'un monochromateur primaire (radiation $CuK_{\alpha 1}$). Les enregistrements sont effectués par pas de $0,02^\circ$ (2θ). Ils sont analysés par la méthode de Rietveld pour la détermination des paramètres cristallins et les études structurales (programme D.B.W. 3.2 [16]).

Les études en microscopie électronique ont été faites au moyen d'un microscope JEOL 200CX pour la diffraction électronique et d'un microscope TOPCON 002B travaillant à 200 kV pour la haute résolution. Chacun de ces microscopes est équipé d'un système d'analyse à dispersion d'énergie KEVEX permettant d'estimer la composition des cristallites. Les propriétés supraconductrices ont été étudiées à l'aide d'un susceptomètre Lakeshore travaillant en mode alternatif avec un champ appliqué de 5 G. Aucune correction de démagnétisation n'a été effectuée sur les résultats.

Résultats et discussion.

Pas moins de quatorze composés ou séries de composés ont été synthétisés jusqu'à présent dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau I. La majorité d'entre eux appartiennent aux types structuraux « 1201 » et « 1212 », deux sont des intercroissances de $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (ou 1201) avec une structure de type « 0201 » ou « 2201 », enfin l'un est le seul oxyde connu jusqu'à présent qui soit de type « 2212 » et dans lequel le mercure est majoritaire.

LES OXYDES DE TYPE « 1201 ». — Les composés contenant du bismuth [6] et du plomb [7] cristallisent dans une maille quadratique, dont la structure est représentée sur la figure 1, avec des paramètres plus petits que ceux de $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ($a = 3.88 \text{ \AA}$, $c = 9.51 \text{ \AA}$ [2]), ce qui est en accord avec le fait que le baryum est remplacé par le couple strontium-lanthane de plus petite taille.

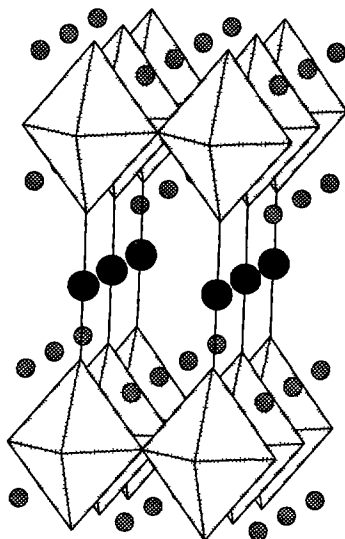
Dans le cas du praséodyme, la diffraction électronique (Fig. 2a) montre que la maille réelle est orthorhombique et caractérisée par le doublement de a avec $a/2 b = 1,033$ [7]. Le

Tableau I. — *Compositions et caractéristiques des cuprates contenant du mercure synthétisés au laboratoire.*

[Compositions and characteristics of cuprates containing mercury.]

Composition	x	Type	Paramètres cristallins			T_c	Ref.
			a (Å)	b (Å)	c (Å)		
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$	0-0,75	1201	3,765-3,778		8,94-8,84	27	[6]
$\text{Hg}_{0,4}\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$	0-0,1	1201	7,606	3,683	8,88	—	[7]
$\text{Hg}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$	0-0,65	1201	3,749-3,768		8,87-8,99	40	[7]
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$	0,35-1	1212	3,809-3,854		11,99-12,06	94	[8]
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,65}\text{Y}_{0,35}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$		1212	3,795		12,036	92	[8]
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,65}\text{Pr}_{0,35}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$		1212	3,805		12,054	95	[8]
$\text{Hg}_{0,4}\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_2\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$	0,2-0,7	1212	3,838-3,864	3,819-3,838	12,22-12,26	85	[9]
$\text{Hg}_{0,4}\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$	0,2-0,7	1212	3,833-3,846	3,795-3,802	12,15	85	[9]
$\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_2\text{Y}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ *	0,4	1212	3,870		12,537	90	[10]
$\text{HgBa}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$	0,4-0,6	1212	3,877		12,607	110	[11]
$\text{Hg}_{0,4}\text{Tl}_{1,6}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_7\text{O}_{10-x}$		2223	3,843		35,816	130	[12]
$\text{Hg}_{1,5}(\text{Cu}, \text{Pr})_0,5\text{Ba}_2\text{PrCu}_2\text{O}_{8-y}$		2212	3,924		28,993	—	[13]
$\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$		1201/0201	3,824		32,067	53	[14]
$\text{HgTl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$		2201/1201	3,858		42,203	50	[15]

* M = Ca + Cu.

Fig. 1. — Représentation de la structure de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ d'après [2] mettant en évidence la coordinence II du mercure (cercles noirs).[Representation of the structure of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ from [2]. The twofold coordination of mercury (black circles) is evidenced.]

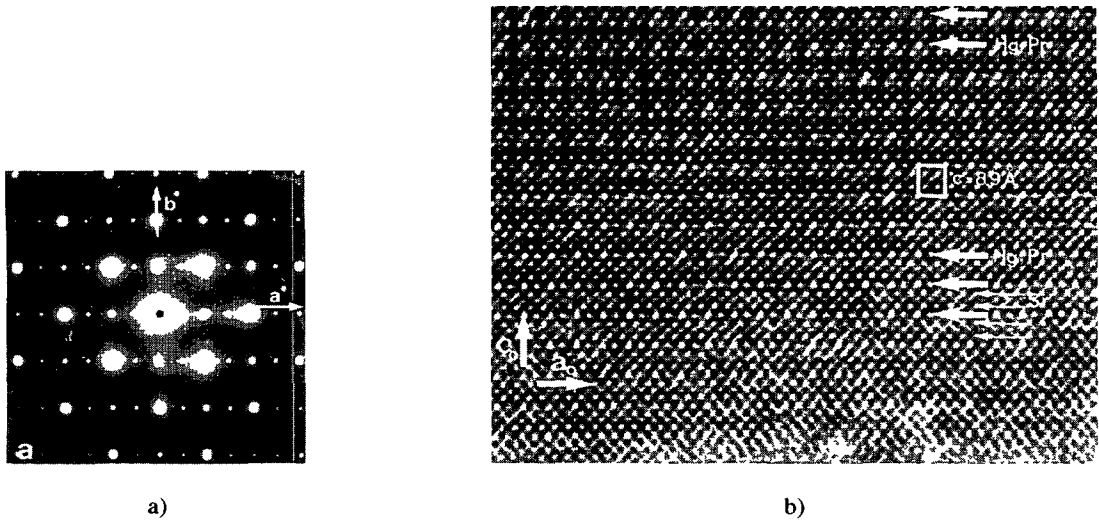


Fig. 2. — (a) Image de diffraction électronique suivant $[001]$ pour le composé $(\text{Hg}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})\text{Sr}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$. (b) Image haute résolution $[010]$.

[(a) $[001]$ electron diffraction pattern for $(\text{Hg}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})\text{Sr}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$. (b) $[010]$ high resolution electron microscopy image.]

doublement du paramètre a est également clairement mis en évidence par les images de microscopie électronique haute résolution suivant $[010]$ (Fig. 2b). Sur la figure 2b, les couches (Hg, Pr) sont indiquées par des flèches blanches, si la répartition Hg-Pr était statistique, tous les points de ces couches devraient avoir la même intensité or on voit très nettement l'alternance d'un point blanc intense et d'un point gris qui est interprétée par une mise en ordre entre le mercure et le praséodyme.

Les températures critiques observées : 27 K dans le cas du bismuth, 40 K dans le cas du plomb sont très nettement inférieures à celle mesurée pour $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($T_c = 94$ K). Ceci peut être la conséquence du remplacement du baryum par le strontium ou de la présence simultanée de mercure et d'un autre élément métallique sur le même site cristallographique. Il faut, de plus, signaler que la supraconductivité n'apparaît que lorsque du lanthane se substitue partiellement au strontium, dans le cas du plomb la température critique augmente alors avec le taux de lanthane. Des recuits sous pression d'oxygène ont peu d'effet sur les propriétés supraconductrices alors que des recuits sous atmosphère réductrice (mélange Ar- H_2) détruisent la supraconductivité.

LES OXYDES DE TYPE « 1212 ». — Tous les oxydes cristallisent dans une maille quadratique à l'exception de ceux contenant une couche mixte $[\text{Hg}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_\delta]_\infty$ pour lesquels on retrouve l'existence de surstructures (Fig. 3) comme dans les composés de type « 1201 ». L'ordre Hg-Pr entraîne ici l'apparition de deux surstructures différentes caractérisées par $a_I \sim 2a_p$, $b_I \sim a_p$, $c_I \sim c_{1212}$ et $a_{II} \sim 2a_p$, $b_{II} \sim a_p$ et $c_{II} \sim 2c_{1212}$. Dans la surstructure (I), deux plans successifs $[\text{Hg}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_\delta]_\infty$ sont « en phase » tandis que l'un est déplacé de a_p par rapport à l'autre dans la surstructure (II), conduisant à un doublement du paramètre c . Dans la série $\text{Hg}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_2\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$), les surstructures (I) et (II) sont observées respectivement pour $x = 0,5$ et $x = 0,3$. Il est intéressant de signaler que la quantité de calcium que l'on peut introduire entre les pyramides CuO_5 est, dans la majorité des cas, très proche de

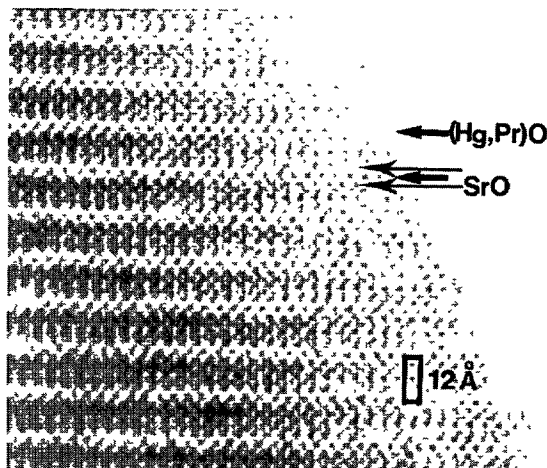


Fig. 3. — Image haute résolution suivant [100] pour un échantillon $\text{Hg}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$. Les couches $(\text{Hg, Pr})\text{O}_\delta$ et SrO sont indiquées respectivement par des flèches épaisses et minces.

[[100] high resolution electron microscopy image for $\text{Hg}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$. $(\text{Hg, Pr})\text{O}_\delta$ and SrO layers are indicated by heavy and thin arrows respectively.]

celle observée dans les supraconducteurs à base de plomb de type « 1212 » (valeur voisine de 0,6).

Tous ces composés sont des supraconducteurs. La figure 4 montre à titre d'exemple les courbes $\chi = f(T)$ pour quelques compositions de la série $\text{HgBa}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$. En général, le domaine supraconducteur est plus restreint que le domaine de la solution solide.

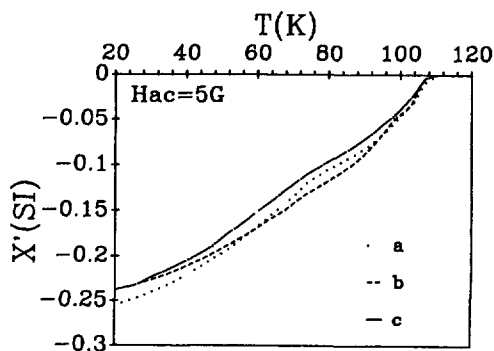


Fig. 4. — Dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour les échantillons de composition nominale $\text{HgBa}_2\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (a), $\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (b), $\text{HgBa}_2\text{Nd}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (c). La largeur de la transition suggère une inhomogénéité de composition. L'analyse montre qu'elle se situe au niveau de la couche « Hg » et de la couche « Nd, Ca ».

[Magnetic susceptibility versus temperature for samples with nominal composition $\text{HgBa}_2\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (a), $\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (b), $\text{HgBa}_2\text{Nd}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (c). The transitions are broad, suggesting an inhomogeneity of composition which is found to be localized from analysis, at the level of « Hg » and « Nd, Ca » layers.]

Ainsi, la supraconductivité est observée uniquement entre $0,35 \leq x \leq 0,6$ pour les oxydes $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [8] et entre $0,26 \leq x \leq 0,5$ pour les oxydes $\text{Hg}_{0,4}\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_2\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [9].

L'examen des températures critiques et des compositions (Tab. I) appelle quelques remarques :

i) le remplacement du baryum par le strontium ne semble pas avoir un effet décisif sur la T_c puisque $(\text{Hg}_{0,55}\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,2})\text{Ba}_2\text{Y}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ possède une température critique de 90 K [10] alors que les composés $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,35}\text{R}_{0,65}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ont une température critique comprise entre 92 K et 95 K [8] qui varie peu suivant le rapport Ca/R ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Y}$ ou Pr) ;

ii) la température critique semble essentiellement gouvernée par la quantité de mercure contenue dans la couche « mercure », la température critique étant d'autant plus élevée que la quantité de mercure (τ) est plus importante : $T_c \sim 110$ K pour $\tau \geq 0,8$ [11] (Fig. 4), $T_c \sim 90-95$ K pour $0,55 \leq \tau \leq 0,6$ et $T_c \sim 85$ K pour $\tau \sim 0,4$.

Comme pour les oxydes de type « 1201 », la supraconductivité disparaît par recuit sous argon-hydrogène et est pratiquement insensible aux recuits sous pression d'oxygène.

L'OXYDE DE TYPE « 2212 ». — Pour la composition nominale « $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{PrCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ », les clichés de diffraction X mettent en évidence la formation d'une nouvelle phase. La diffraction électronique montre que la symétrie est quadratique et de type I. La valeur du paramètre c , $c \sim 29$ Å, est caractéristique de celle d'un empilement de type « 2212 ». Celui-ci est confirmé par les images de microscopie électronique à haute résolution. L'analyse des cristallites révèle une composition proche de « $\text{Hg}_{1,5}\text{Ba}_2\text{Pr}_{1,3}\text{Cu}_{2,2}$ », ce qui permet de formuler ce nouvel oxyde : $\text{Hg}_{2-x}(\text{Cu}, \text{Pr})_x\text{Ba}_2\text{PrCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ avec $x \sim 0,5$.

La structure cristalline, déterminée par diffraction X dans le groupe d'espace 14/mmm confirme d'une part l'appartenance à la structure « 2212 » et d'autre part un léger déficit électronique sur le site mercure dont la valeur (72 électrons au lieu de 78) est en assez bon accord avec la formule proposée.

Cet oxyde est donc le premier oxyde connu contenant des doubles couches dans lesquelles le mercure est majoritaire (dans l'oxyde de type « 2223 » le mercure n'occupe que 20 % des sites cationiques de la double couche). Il ne fait pas de doute que la stabilisation de telles couches ne peut être réalisée que s'il y a de l'oxygène au niveau des plans « mercure ». En considérant uniquement du cuivre (II) et du praséodyme (III), un simple calcul d'électroneutralité montre que les sites oxygène des phases « mercure » sont remplis aux 2/3. Il est évident que cette valeur représente un minimum et que le taux réel peut varier facilement entre 2/3 et 1 si l'on considère les valences mixtes possibles Cu(II)/Cu(III) et Pr(III)/Pr(IV). On ne retrouve pas ici d'ordre entre le praséodyme et le mercure. L'une des raisons est sans doute que le rapport Hg/Pr est très différent de 1.

Ce composé n'est pas un supraconducteur mais un semi-conducteur avec une résistance importante à la température ambiante ($\sigma \sim 10^5 \Omega \text{ cm}$).

LES COMPOSÉS D'INTERCROISSANCE. — Pour une composition voisine de $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, une nouvelle phase est obtenue dont la composition est confirmée par EDS. La diffraction électronique a montré que la symétrie est quadratique (groupe d'espace I) avec les paramètres $a \sim 3,8$ Å et $c \sim 32$ Å dont les valeurs affinées, d'après les diagrammes de rayons X, sont $a = 3,8239(2)$ Å et $c = 32,067(2)$ Å.

La séquence d'empilement des différentes couches le long de l'axe c a été déterminée d'après les images de microscopie électronique haute résolution suivant [010] (Fig. 5). Sur cette image, les cations sont corrélés aux points noirs. Les rangées de mercure sont indiquées par des flèches, les carrés noirs matérialisent la configuration des atomes de baryum (ou de

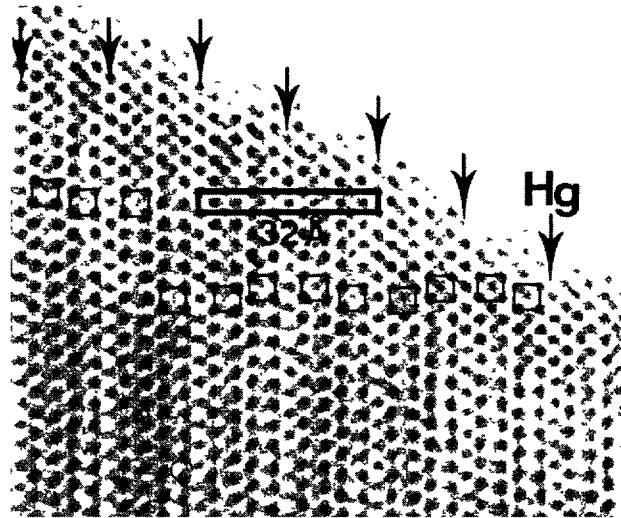


Fig. 5. — Image de microscopie haute résolution [010] permettant de déduire la séquence d'empilement dans $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Les couches HgO_8 et la configuration de (Ba, La) sont respectivement indiquées par des flèches et des carrés.

[[010] high resolution electron microscopy image showing the stacking sequence in $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.]

lanthane) qui sont situés aux sommets des carrés. Considérant la séquence des couches suivant c , on peut distinguer un groupe de trois rangées de points noirs alternant avec un groupe de deux rangées de points noirs, ces groupes sont séparés par une rangée de points gris. Le premier groupe peut être associé à la séquence « Ba-Hg-Ba » identique à celle rencontrée dans $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et le second à la séquence La-La, identique à celle rencontrée dans La_2CuO_4 . Les rangées de points gris sont associées aux couches $[\text{CuO}_2]_{\infty}$. La séquence d'empilement des différentes couches cationiques peut être représentée par : « Ba-Hg-Ba-Cu-La-La-Cu » qui correspond à une intercroissance régulière d'une structure « 1201 » $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, avec une structure « 0201 », La_2CuO_4 (Fig. 6), comme celle observée pour $\text{TlBa}_{2-x}\text{La}_{2+x}\text{Cu}_2\text{O}_9$ [17].

Avec les mêmes critères, on peut aisément reconstituer la séquence d'empilement pour le composé $\text{Tl}_2\text{HgBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ dont l'image de microscopie électronique haute résolution [100] est représentée sur la figure 7. Cette séquence « Ba-Hg-Ba-Cu-Ba-Tl-Tl-Ba-Cu » correspond à l'intercroissance régulière d'une structure « 1201 » avec une structure « 2201 » $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (Fig. 8).

L'étude par diffraction de rayons X confirme l'hypothèse structurale. Cette étude a été réalisée dans le groupe d'espace $I4/mmm$. Les paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique affinés sont donnés dans le tableau II. Ils conduisent aux facteurs R : $R_p = 0,102$, $R_{wp} = 0,135$, $R_1 = 0,101$.

La substitution du baryum par le strontium n'est possible que partiellement puisque le taux de strontium maximum que l'on peut introduire dans les oxydes $\text{HgTl}_2\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ est $x = 1,5$. Dans le domaine de solution solide, les paramètres cristallins décroissent de façon monotone en accord avec la taille relative des ions Ba^{2+} et Sr^{2+} . L'étude structurale, effectuée pour la composition $x = 0,8$, montre que (Tab. III) :

i) la valeur du paramètre de position (z) des différents atomes varie peu par rapport à celle obtenue pour $x = 0$;

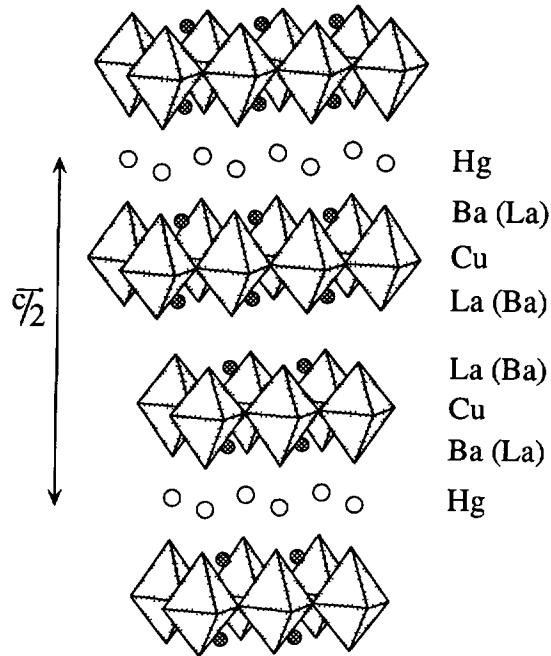


Fig. 6. — Représentation de la structure de $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$.

[Structure representation of $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$.]

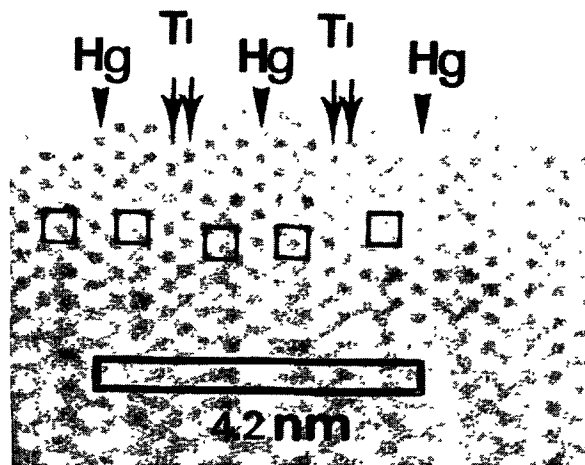


Fig. 7. — Image haute résolution [100] montrant une périodicité de 42 Å.

[[100] high resolution microscopy image showing a periodicity of 42 Å.]

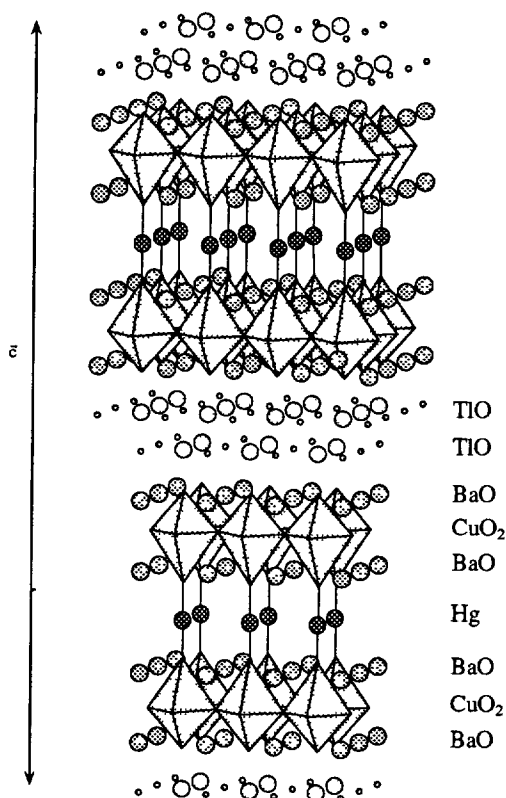


Fig. 8. — Représentation de la structure de $\text{Tl}_2\text{HgBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$.

[Structure representation of $\text{Tl}_2\text{HgBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$.]

Tableau II. — Paramètres variables obtenus après affinement pour $\text{Tl}_2\text{HgBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ ($a = 3,8584(1)$ Å, $c = 42,2031(9)$ Å).

[Refined variable parameters for $\text{Tl}_2\text{HgBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$.]

	Site	x	y	z	B (Å) ²
Hg	2a	0	0	0	1,2(2)
Tl	4e	0	0	0,2240(1)	1,1(1)
Cu	4e	0	0	0,1134(4)	0,2(2)
Ba(1)	4e	0,5	0,5	0,0673(2)	0,6(2)
Ba(2)	4e	0,5	0,5	0,1598(1)	0,8(2)
O(1)	4e	0	0	0,050(1)	1 (°)
O(2)	8g	0,5	0	0,114(1)	1 (°)
O(3)	4e	0	0	0,180(1)	1 (°)
O(4)	4e	0,5	0,5	0,229(1)	1 (°)

(°) Valeur fixée arbitrairement.

[Arbitrarily fixed value.]

Tableau III. — Paramètres variables obtenus après affinement pour $\text{Tl}_2\text{HgBa}_{3,2}\text{Sr}_{0,8}\text{O}_{10+\delta}$ ($a = 3,8350(1) \text{ \AA}$, $c = 41,8251 \text{ \AA}$).

[Refined variable parameters for $\text{Tl}_2\text{HgBa}_{3,2}\text{Sr}_{0,8}\text{O}_{10+\delta}$.]

	x	y	z	$B (\text{\AA})^2$	N
Hg	0	0	0	2,2(3)	
Tl	0	0	0,2234(1)	1,8(1)	
Cu	0	0	0,1131(3)	0,8(3)	
Ba(1)	0,5	0,5	0,0674(1)	1,8(2)	1,39(5)
Sr(1)	0,5	0,5	0,0674(1)	1,8(2)	0,61(5)
Ba(2)	0,5	0,5	0,1595(1)	1,7(3)	1,81(5)
Sr(2)	0,5	0,5	0,1595(1)	1,7(3)	0,19(5)
O(1)	0	0	0,047(1)	1 ^(a)	
O(2)	0,5	0	0,111(1)	1 ^(a)	
O(3)	0	0	0,172(1)	1 ^(a)	
O(4)	0,5	0,5	0,227(1)	1 ^(a)	

(^a) Valeur fixée arbitrairement.

[Arbitrarily fixed value.]

$$R_p = 0,094, R_{wp} = 0,133, R_1 = 0,071.$$

ii) la répartition des atomes de baryum et de strontium ne semble pas statistique sans toutefois être réellement ordonnée. On observe une légère préférence de strontium (environ 75 % des Sr présents) pour les sites Ba(1) qui constituent les couches $[\text{BaO}]_\infty$ adjacentes à la couche $[\text{HgO}_\delta]_\infty$.

La figure 9 montre le bon accord entre les diagrammes de diffraction X calculé et expérimental, en tenant compte de BaCO_3 et HgO détectés en faible quantité.

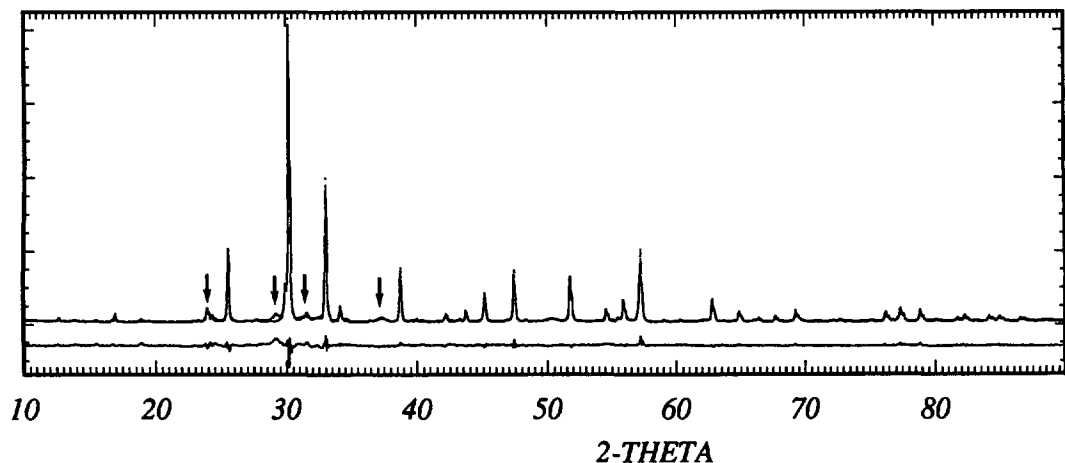


Fig. 9. — Diagrammes de diffraction X (expérimental, calculé et différence) pour la composition $\text{Tl}_2\text{HgBa}_{3,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$. Les raies d'impureté sont indiquées par des flèches.

[Calculated, experimental and difference X-ray diffraction patterns for $\text{Tl}_2\text{HgBa}_{3,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$. Arrows indicate impurity peaks.]

Brut de synthèse, $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ possède une température critique de 28 K, bien inférieure à celle des composés parents $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [2] et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [18], avec un faible volume diamagnétique (5 % à 4 K). Cependant, elle peut être élevée à 40 K par recuit sous flux d'oxygène et à 53 K par recuit sous flux d'argon (Fig. 10) avec augmentation du volume supraconducteur. Le matériau est synthétisé sous une pression d'oxygène de quelques bars (voir techniques expérimentales) ; pour expliquer l'augmentation de la température critique, il faut admettre que, quelque soit la nature du recuit, l'oxyde perd de l'oxygène pendant ce traitement thermique.

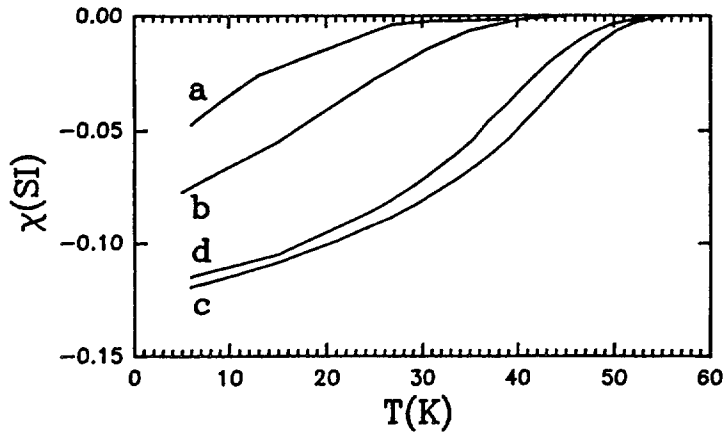


Fig. 10. — Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sous 10 G ; échantillon brut de synthèse (a), recuit sous flux d'oxygène pendant 30 mn à 250 °C (b) et recuit successivement sous argon à 250 °C pendant 30 mn (c) puis 30 mn supplémentaires (d).

[Magnetic susceptibility *versus* temperature for $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (magnetic field : 10 G) : (a) as-synthesized sample, (b) after annealing in oxygen flow at 250 °C for 30 mn, (c) then after annealing in argon flow at 250 °C for 30 mn, (d) then for another 30 mn.]

Des résultats similaires sont observés pour $\text{Tl}_2\text{HgBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ qui n'est pas supraconducteur à l'issue de la synthèse et qui présente une température critique de 50 K avec un volume supraconducteur de 17 % à 4 K après un recuit de 15 mn sous argon-hydrogène à 220 °C. Ici encore la température critique est inférieure à celle des oxydes parents. Dans les deux cas, l'influence des recuits montre que les propriétés supraconductrices sont sensibles à la stœchiométrie en oxygène et que les échantillons, avant recuit, sont surdopés.

Ces oxydes se distinguent donc de ceux de type « 1201 » et « 1212 » pour lesquels les recuits sous atmosphère réductrice détruisent les propriétés supraconductrices.

Conclusion.

Nous avons montré qu'il est possible de stabiliser un grand nombre de phases contenant du mercure et également que le mercure peut s'accomoder, dans son plan, d'une grande variété de cations différents, ce qui le rapproche du plomb pour lequel le même phénomène a été observé. Par contre il s'en distingue par le fait que lorsque le cation associé est le praséodyme, un ordre Hg-Pr peut s'établir qui entraîne l'apparition de surstructures.

Bien que la recherche d'une optimisation des propriétés supraconductrices ne soit peut-être pas arrivée à son maximum, il apparaît que les composés à deux couches « cuivre » possèdent des températures critiques plus élevées ($T_c = 85$ K-110 K) que les composés à une seule couche ($T_c = 27$ K-40 K). Dans tous les cas les températures critiques mesurées sont inférieures à celles des composés « tout mercure » qui sont préparés, il est vrai, dans des conditions plus difficiles. Quoiqu'il en soit, le nombre de composés isolés, les températures critiques observées ainsi que certaines structures originales, montrent qu'une nouvelle voie est ouverte dans la recherche de nouveaux supraconducteurs à haute température critique.

Bibliographie

- [1] Nuñez-Regueiro M., Tholence J. L., Antipov E. V., Capponi J. J. et Marezio M., Pressure-Induced Enhancement of T_c above 150 K in Hg-1223, *Science* **262** (1993) 97-99.
- [2] Putilin S. N., Antipov E. V., Chmaissem O. et Marezio M., Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, *Nature* **362** (1993) 226-228.
- [3] Putilin S. N., Antipov E. V., Marezio M., Superconductivity above 120 K in $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, *Physica C* **212** (1993) 266-270.
- [4] Schilling A., Cantoni M., Guo J. D. et Ott H. R., Superconductivity above 130 K in Hg-Ba-Ca-Cu-O system, *Nature* **363** (1993) 56-59.
- [5] Antipov E. V., Loureiro S. M., Chaillout C., Capponi J. J., Bordet P., Tholence J. L., Putilin S. N. et Marezio M., The synthesis and Characterization of the $\text{HgBa}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Cu}_7\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ phases, *Physica C* **215** (1993) 1-10.
- [6] Pelloquin D., Michel C., Van Tendeloo G., Maignan A., Hervieu M. et Raveau B., A new « 1201 » mercury cuprate : the 27 K superconductor $\text{Hg}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_{5-\delta}$, *Physica C* **214** (1993) 87-92.
- [7] Goutenoire F., Daniel P., Hervieu M., Van Tendeloo G., Michel C., Maignan A. et Raveau B., New mercury-based superconductor with the « 1201 » structure : $\text{Hg}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, and $\text{Hg}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, *Physica C* **216** (1993) 243-249.
- [8] Pelloquin D., Hervieu M., Michel C., Van Tendeloo G., Maignan A. et Raveau B., A 94 K Hg based superconductor with a « 1212 » structure : $\text{Hg}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (R = Nd, Y, Pr), *Physica C* **216** (1993) 257-263.
- [9] Hervieu M., Van Tendeloo G., Maignan A., Michel C., Goutenoire F. et Raveau B., New 1212-type superconductors with a T_c up to 85 K in the system Hg-Pr-Sr-Ca-Cu-O, *Physica C* **216** (1993) 264-272.
- [10] Maignan A., Van Tendeloo G., Hervieu M., Michel C. et Raveau B., A new « 1212 » mercury-based 90 K superconductor : $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_2[\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_{6+x}$, *Physica C* **212** (1993) 239-244.
- [11] Maignan A., Michel C., Van Tendeloo G., Hervieu M. et Raveau B., Superconductivity up to 100 K in the 1212-Hg based cuprate $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_1\text{O}_{6+x}$, *Physica C* **216** (1993) 1-5.
- [12] Goutenoire F., Maignan A., Van Tendeloo G., Martin C., Michel C., Hervieu M. et Raveau B., Substitution of mercury for thallium in the 2223-cuprate : the 130 K superconductor $\text{Tl}_{1.6}\text{Hg}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$, *Solid State Commun.* **90** (1994) 47-50.
- [13] Martin C., Hervieu M., Van Tendeloo G., Goutenoire F., Michel C., Maignan A. et Raveau B., A mercury based cuprate with the « 2212 » structure : $\text{Hg}_{2-x}(\text{Cu}, \text{Pr})\text{Ba}_2\text{PrCu}_2\text{O}_{8-\delta}$, *Solid State Commun.*, sous presse.
- [14] Huvé M., Martin C., Van Tendeloo G., Maignan A., Michel C., Hervieu M. et Raveau B., The mercury-based « 1201-0201 » intergrowth $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$: a 53 K superconductor, *Solid State Commun.* **90** (1994) 37-40.
- [15] Martin C., Huvé M., Van Tendeloo G., Maignan A., Michel C., Hervieu M. et Raveau B., A mercury-based superconducting cuprate, intergrowth of the 2201 and 1201 structures $\text{Tl}_2\text{HgBa}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10+x}$, *Physica C* **212** (1993) 274-278.

- [16] Wiles D. B. et Young R. A., A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, *J. Appl. Cryst.* **14** (1981) 149-151.
- [17] Martin C., Maignan A., Huvé M., Hervieu M., Michel C. et Raveau B., $TlBa_{2-x}La_{2+x}Cu_2O_{9\pm x}$, a new 42 K superconductor, intergrowth of 1201 and 0201 structures, *Physica C* **179** (1991) 1-8.
- [18] Beille J., Cabanel R., Chaillout C., Chevalier B., Demazeau G., Deslandes F., Etourneau J., Lejay P., Michel C., Provost J., Raveau B., Sulpice A., Tholence J. L. et Tournier R., Supraconductivité au-dessous de 40 K de La_2CuO_4 de structure orthorhombique, *C.R. Acad. Sci. série II* **304** (1993) 1097-1099.