



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Physique 5 (2004) 285–292



Physique/Solides, fluides : structure

## Effet du traitement thermique sur la structure cristalline, la température critique et la ligne d'irréversibilité de $\text{Lm}(\text{SrBa})\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ ( $\text{Lm} = \text{Sm}, \text{Nd}$ )

Mohammed Bellioua, Abdelhakim Nafidi \*, Abdelhamid El Kaaouachi, Ahmed Nafidi

*Laboratoire de physique de la matière condensée, département de physique, faculté des sciences, BP 8106 Hay Dakhla, Université Ibn Zohr, 80000 Agadir, Maroc*

Reçu le 16 mai 2003 ; accepté le 20 janvier 2004

Présenté par Jacques Villain

### Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales et supraconductrices de  $\text{Lm}(\text{SrBa})\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  ( $\text{Lm} = \text{Sm}, \text{Nd}$ ). Chacun des deux échantillons a subi deux types de traitements thermiques : Un recuit sous oxygène [O] et un recuit sous argon suivi d'un recuit sous oxygène [A, O]. Nos mesures d'iodométrie indiquent un taux d'oxygène  $6 + z$  de  $6,95 \pm 0,04$  quel que soit Lm et le traitement thermique. Dans le cas de  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ , le traitement [A, O] fait augmenter l'orthorhombicité  $\varepsilon = b - a / (b + a)$  de 0 à  $5,34 \times 10^{-3}$ , indiquant une transition de phase structurale quadratique – orthorhombique, accompagnée d'une augmentation de la température critique  $T_c$  de 6 K à  $T_c[\text{A}, \text{O}] = 85$  K. Alors que dans le cas de  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ ,  $\varepsilon[\text{O}] = \varepsilon[\text{A}, \text{O}] = 0$  mais la  $T_c[\text{O}] = 68$  K augmente de 10 K. En plus nous avons observé, quel que soit Lm, une augmentation de la ligne d'irréversibilité  $T_p/T_c$ . Plusieurs facteurs comme le changement du rayon ionique de Lm, son désordre sur le site (Sr/Ba), l'ordre d'oxygènes des chaînes et l'amélioration de la qualité cristalline des échantillons [A, O] doivent être combinés pour expliquer les résultats observés. **Pour citer cet article : M. Bellioua et al., C. R. Physique 5 (2004).**

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Effect of argon heat treatment on structure, critical temperature and irreversibility line in  $\text{Lm}(\text{SrBa})\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  ( $\text{Lm} = \text{Sm}, \text{Nd}$ ).** We have studied the structural and superconducting properties of  $\text{Lm}(\text{SrBa})\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  ( $\text{Lm} = \text{Sm}, \text{Nd}$ ). Each of the two samples was submitted to two types of heat treatment: an annealing in oxygen [O] and a heated in argon followed by oxygen annealing [A, O]. Our iodometry measurements indicate the same total oxygen constant  $6 + z$ , which was around  $6.95 \pm 0.04$  in each sample. In the case of  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ , the treatment [A, O] increased the orthorhombicity  $\varepsilon = b - a / (b + a)$  from 0 to  $5.34 \times 10^{-3}$ , indicating a tetragonal to orthorhombic structural phase transition, accompanied by an increase of 6 K in critical temperature  $T_c$  to  $T_c[\text{A}, \text{O}] = 85$  K. While in the case of  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ ,  $\varepsilon[\text{O}] = \varepsilon[\text{A}, \text{O}] = 0$  but the  $T_c[\text{O}] = 68$  K increase by 10 K. Further, there was an enhancement of the irreversibility  $T_p/T_c$  line whatever Lm. A combination of several factors such as the change of the ionic size of the rare earth Lm, its disorder on the (Sr, Ba) site, chain oxygen ordering and increase in phase purity for the [A, O] samples may qualitatively account for the observed data. **To cite this article: M. Bellioua et al., C. R. Physique 5 (2004).**

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots-clés :**  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  ; Traitements thermiques ; Substitutions ; Rayons X ; Susceptibilité magnétique alternative

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [Nafidi21@yahoo.fr](mailto:Nafidi21@yahoo.fr) (A. Nafidi).

Keywords: LmSrBaCu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub>; Heat treatments; Substitutions; X-ray-diffraction; AC susceptibility

### Abridged English version

The effect of substitution on the structural and superconducting properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> has been extensively investigated [1]. There are at least four distinct crystallographic sites (excluding that of oxygen) – Y, Ba, Cu plane, and Cu chain – which can be substituted with different elements. Concentrating on the Y site, it has been established that single-phase LmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> can be prepared with the superconducting transition temperature  $T_c$  close to 92 K except in the case of Lm = Ce, Pr, Yb, and Lu. All these compounds show an orthorhombically distorted oxygen-deficient tripled-perovskite structure and both the orthorhombic distortion and  $T_c$  depend sensitively on the oxygen content ( $6+z$ ). It is interesting to check if an isovalent substitution of Ba by Sr would modify some of the results discussed above when Y is replaced by other rare earths. With these in mind several authors [2,3] have studied the structural and superconducting properties of LmSrBaCu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> with contradicting results (Table 1). In order to resolve this controversy, we report here on the preparation, X-ray-diffraction and AC susceptibility measurements of Lm(SrBa)Cu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> (Lm = Sm, Nd). In addition we examine the effect of argon heat treatment followed by oxygen annealing that has considerable influence on the structural and superconducting properties.

The polycrystalline samples have been prepared by solid-state sintering of the respective oxides or carbonates. The calcined sample was heated in air at 980 °C for a period of 16–24 h and annealed in oxygen at 450 °C for a period of 60–72 h. This was denoted as sample [O]. XRD and ac susceptibility measurements were done on a part of this sample. The same sample [O] was then heated in argon at 850 °C for about 12 h, cooled to 20 °C, oxygen was allowed to flow instead of argon and the sample was annealed at 450 °C for about 72 h. This sample is denoted [A, O]. XRD and ac susceptibility measurements were made on a part of this sample.

In the case of SmSrBaCu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub>, the treatment [A, O] increased the orthorhombicity  $\varepsilon = b - a / (b + a)$  from 0 to  $5.34 \times 10^{-3}$ , indicating a structural phase transition from tetragonal to orthorhombic, accompanied by an increase of 6 K in critical temperature  $T_c$  to  $T_c[A, O] = 85$  K (Table 2). However, in the case of NdSrBaCu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub>;  $\varepsilon[O] = \varepsilon[A, O] = 0$  but the  $T_c$  [O] = 68 K increased by 10 K to  $T_c$  [A, O] = 78 K (Table 2). Further, there was an enhancement of the irreversibility line whatever Lm. The increase in  $T_c$  in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> as a function of  $z$  is normally attributed to an increase in the orthorhombicity and to an increase in the oxygen ordering in the  $a$ – $b$  plane. The argon treatment did not sensibly change the total oxygen constant, which was around  $6.95 \pm 0.04$  (Table 2), from our iodometry measurements but increase  $T_c$ . Thus the reason for the increase in  $T_c$  may lie in some other factor than  $Z$ . The exact reason for the change in the symmetry from orthorhombic to tetragonal – and vice versa depending on the heat treatment – and when Y is replaced by Sm in YSrBaCu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> is not known. We would like to suggest, however, that a tetragonal structure could be obtained from an orthorhombic structure by rearranging the oxygen vacancies in the  $ab$  (basal) plane. In the present case, the argon treatment seemed to favour the orthorhombic symmetry. We propose, hence, that a rearrangement of oxygen atoms in the basal plane following the [A, O] treatment would have caused an increase in the NOC (Number of Oxygen atoms per Chain) and this in turn would increase  $T_c$ . When Sm ion occupies in Ba (or Sr) site, the same amount of Ba (or Sr) cation is pushed into Y site. Sm is a three-valence ion. It increases the positive charge density around Ba (or Sr) site and the attractive force with oxygen anion. As a result, oxygen vacancies O(4) along the  $b$  axis in the basal plane have higher chance to be filled. In the other hand, Ba<sup>2+</sup> (or Sr<sup>2+</sup>) in Y<sup>3+</sup> site make decrease the attractive force with oxygen anion in Cu(2) plane. This increased the buckling angle Cu(2)–O(2)–Cu(2) along the  $b$  axis. The two changes of cation sites increase  $b$  and decrease  $a$  after the [A, O] heat treatment (Table 2). This indicate the passage of some oxygen from O(5) sites to some vacant O(4) sites along  $b$  axis. So this increased ordering of chain oxygen along  $b$  direction (increase in the NOC). In addition  $c$  decreased by 0.013 Å. As result the Cu(1)-apical oxygen distance decreased. This could improve the transfer of charge between the chains and the Cu(2)-planes resulting in an increase in the hole density. Such an increase would lead to optimum superconducting properties and could account for the observed increase in  $T_c$  and irreversibility line. In Nd(SrBa)Cu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> the tetragonal structure can be explained by that 50% of O(5) and O(4) sites are filled by oxygen ( $a$ ,  $b$  and  $c$  are constants for any heat treatment). The increase of  $T_c$  by 10 K, after the [A, O] heat treatment, can be explained by an increase of cationic order (along  $c$ ) and anionic order in the basal plane. All these arguments are in agreement with the reduction of impurity in the samples [A, O].

It is only the aspect – enhancement in the irreversibility line due to heat treatment – that we wanted to emphasize. Vanacken et al. [15] have measured the field-cooled and zero-field-cooled DC magnetization of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+z</sub> as a function of  $z$  to establish the irreversibility line and analyzed their data using the relation  $H = K(1 - t)^n$  [7]. They showed that  $n$  was independent of  $z$  but  $T_c$  and  $K$  (and also the orthorhombicity) increased with  $z$  indicating possibly the role played by an increase ordering of chain oxygen. Slight differences in oxygenation might also induce changes in Cu(1) – oxygen apical distance and  $T_c$  as was discussed elsewhere [16,17]. The observed increase in the irreversibility line may also be explained qualitatively by the factors discussed above.

We wish to make a brief comment on the relation between the ionic size of the rare earth Lm and  $T_c$ . For a given heat treatment [O] or [AO], the orthorhombicity (except for Lm = Nd),  $T_c$  and irreversibility line ( $K$ ) (Table 2 and Fig. 5) increase when the ionic size of the rare earth decreases. In the samples [O], the cationic and anionic disorders decrease with ionic size of the rare earth Lm. The [A, O] heat treatment reduce these disorder and increase  $T_c$ . Hence we are tempted to believe that the changes observed in  $T_c$ , need not be related only to the ionic size of the rare earth but rather to a combination of several factors such as changes in the Cu(1)-apical oxygen distances, hole density, chain oxygen ordering and increase in phase purity for the [AO] sample.

A detailed NQR (Nuclear Quadrupole Resonance) study of our samples, extended to other superconductors with different rare earths, may be useful in discovering the role played by certain defects on the superconducting properties. The present studies indicate a simple heat treatment procedure to optimize superconducting properties.

## 1. Introduction

L'effet de substitution sur les propriétés structurales et supraconductrices de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  a été étudié en détail [1]. Il y a au moins quatre sites cristallographiques différents (en excluant ceux de l'oxygène) – Y, Ba, Cu (1) des chaînes et Cu(2) des plans – qui peuvent être substitués par différents éléments. En considérant le site Y, il a été bien établi que des échantillons monophasés  $\text{LmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  peuvent être préparés avec une température de transition supraconductrice  $T_c = 92$  K sauf dans le cas où la terre rare Lm est Ce, Pr, Yb ou Lu. Tous ces composés montrent une structure orthorhombique, triple pseudo-pérovskite, et déficiente en oxygène. La distorsion orthorhombique et  $T_c$  dépendent sensiblement du taux d'oxygène ( $6+z$ ).

Dans le cas de  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  (Lm = Sm, Nd et  $z \sim 0,9$ ) Wang et al. [2] et Badri et al. [3] ont obtenu une structure quadratique et des résultats contradictoires (Tableau 1). Pour résoudre ces contradictions, nous rapportons ici nos résultats sur la préparation d'échantillons, la diffraction des rayons X et la susceptibilité magnétique alternative de  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  (Lm = Sm, Nd). En plus, nous examinerons l'effet du traitement [A, O] qui a eu une influence considérable sur les propriétés structurales et supraconductrices de nos échantillons.

## 2. Techniques expérimentales

Les échantillons polycristallins ont été préparés par réaction à l'état solide, de poudres d'oxydes CuO et  $\text{Lm}_2\text{O}_3$  (où la terre rare Lm = Sm, Nd) de très haute pureté chimique 99,999 % ; et de carbonates  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{SrCO}_3$  de pureté 99,99 %. Ces précurseurs ont été bien mélangés suivant des rapports de masse stœchiométriques calculés à partir de la formule chimique de l'échantillon désiré et calcinés à 950 °C dans l'air durant 12 à 18 heures. Le produit résultant a été broyé, mélangé, compacté et fritté dans l'air à 980 °C durant une période de 16 à 24 heures. Ces opérations ont été répétées. Les pastilles cylindriques ( $e = 1$  mm,  $d = 10$  mm) obtenues ont subi un traitement thermique à 450 °C sous un flux d'oxygène durant 60 heures. Le four est refroidi progressivement à l'ambiante. Cette pastille est désignée par [O]. Les spectres de diffraction des rayons X ( $I = f(2\theta)$ ) des échantillons ont été collectés (par la technique du diagramme de poudre) avec un diffractomètre Philips muni d'un monochromateur de graphite et utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV/20 mA). On fait varier l'angle  $2\theta$  de 20° à 120° par pas de 0,025° avec un temps de comptage de 10 secondes par pas. La transition supraconductrice a été déterminée en mesurant les parties réelle ( $\chi'$ ) et imaginaire ( $\chi''$ ) de la susceptibilité alternative en fonction de la température dans un champ  $H_{ac} = 0,11$  Oe et à une fréquence de 1500 Hz. Ensuite ( $\chi'$ ) et ( $\chi''$ ) ont été mesurées dans un champ statique ( $0 < H_{dc} < 150$  Oe) superposé au champ alternatif de 0,11 Oe. Après, le même échantillon [O] subit un recuit sous Argon à 850 °C durant 18 heures suivie d'un recuit sous oxygène à 450 °C durant 72 heures. Cet échantillon, désigné par [A,O], subit ensuite les mesures de diffraction des rayons X et de la susceptibilité magnétique alternative.

Tableau 1

Paramètres cristallins  $a$  et  $c$  et  $T_c$  de  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  (Lm = Sm, Nd) [2,3]

Table 1

Lattice parameters  $a$  and  $c$  and  $T_c$  of  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  (Lm = Sm, Nd) [2,3]

Auteurs	Lm	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$T_c$ (K)	Lm	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$T_c$ (K)
[2]	Sm	3,851	11,591	80	Nd	3,870	11,622	74
[3]		3,859	11,60	37		3,865	11,64	58

### 3. Résultats

#### 3.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons [O] et [A, O] de  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  sont montrés, comme exemples, respectivement sur les (Figs. 1 et 2). Nous avons obtenu un très bon accord (à  $10^{-3}$ ) entre les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  observées et celles calculées. Certains des pics d'impuretés non identifiées (marqués par des croix) ont disparu après le traitement thermique à l'argon. Le clivage orthorhombique des pics a été aussi influencé par ce traitement thermique. Par exemple les réflexions (123) (213) (à  $2\theta=58^\circ$ ) et (020) (200) (à  $2\theta=47^\circ$ ) qui étaient mal résolues dans  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  [O] ont été clairement identifiées après le traitement [A, O]. Tenant compte de 20 à 30 réflexions (hkl), nous avons pu déterminer les paramètres cristallins par la méthode des moindres carrés avec les précisions :  $\Delta a \approx \Delta b \approx 0,0008 \text{ \AA}$  et  $\Delta c \approx 0,0016 \text{ \AA}$ .

Le Tableau 2 montre que dans  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$   $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $V$  ne changent pas avec le traitement thermique et par conséquent la structure quadratique est conservée. Au contraire dans  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ ,  $a$  et  $c$  diminuent,  $b$  augmente et  $V$  reste constant après le traitement [A, O]. Ceci indique un réarrangement de la maille.  $\varepsilon$  augmente de  $0,38 \times 10^{-3}$  à  $\varepsilon[\text{A, O}] = 5,72 \times 10^{-3}$  indiquant une transition structurale quadratique – orthorhombique. Cette dernière valeur est comparable avec  $5,87 \times 10^{-3}$  de

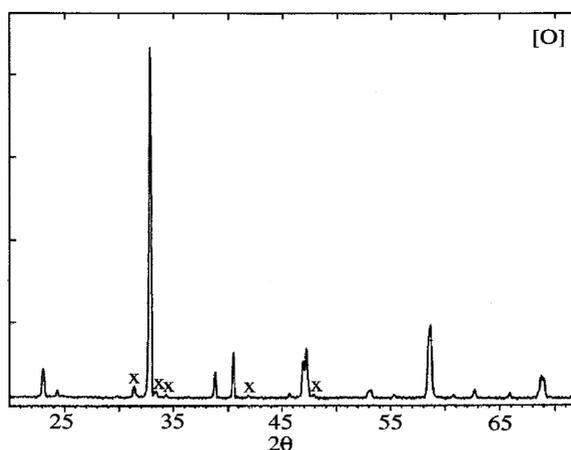


Fig. 1. Spectre des rayons X ( $\text{CuK}\alpha$ ) de l'échantillon  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  recuit sous oxygène nommé [O] dans le texte ( $x$  = pics d'impuretés).

Fig. 1. X-ray ( $\text{CuK}\alpha$ ) diffraction pattern of the sample  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  annealed in oxygen denoted as [O] in text ( $x$  = impurity peaks).

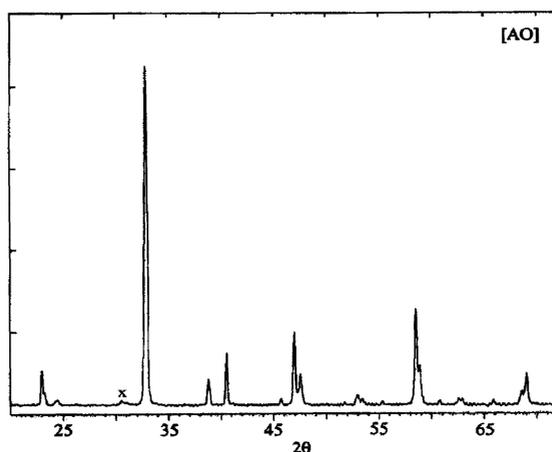


Fig. 2. Spectre des rayons X ( $\text{CuK}\alpha$ ) de l'échantillon  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  recuit sous argon suivi d'un recuit sous oxygène nommé [A, O] dans le texte ( $x$  = pics d'impuretés).

Fig. 2. X-ray ( $\text{CuK}\alpha$ ) diffraction pattern of the sample  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  heated in argon followed by oxygen annealing denoted as [A, O] in text ( $x$  = impurity peaks).

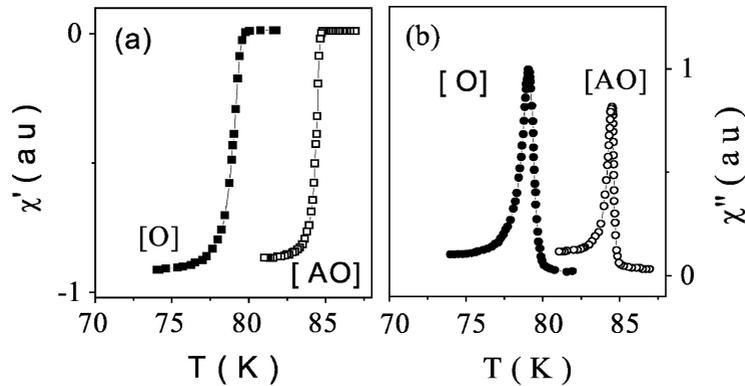
Tableau 2

Paramètres cristallins et supraconducteurs de  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  (Lm = Sm, Nd) en fonction du traitement thermique

Table 2

Lattice and superconducting parameters of  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  (Lm = Sm, Nd) as a function of heat treatment

Lm	Trait. ther	$6+z$ ( $\pm 0.4$ )	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\varepsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )	$T_c$ (K)	$T_p$ (K)	$K$ (Oe)	$n$
Sm	[O]	6,960	3,8493	3,8464	11,612	171,93	0,38	79	79	1620	1,30
	[A,O]	6,960	3,8232	3,8672	11,600	171,51	5,72	85	84	14260	1,39
Nd	[O]	6,946	3,8672	3,8672	11,649	174,21	0	68	67	620	1,30
	[A,O]	6,950	3,8670	3,8672	11,655	173,97	0	78	76	1900	1,51

Fig. 3. (a)  $\chi'$  et (b)  $\chi''$  de  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  en fonction de la température et du traitement thermique.Fig. 3. (a)  $\chi'$  and (b)  $\chi''$  of  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  as a function of temperature and heat treatment.

$\text{YSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  [4]. Toutes ces valeurs sont plus faibles que notre valeur de  $10,14 \times 10^{-3}$  dans  $\text{YSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  [A, O] [5]. Le volume  $V(\text{Lm} = \text{Sm}) < V(\text{Lm} = \text{Nd})$  est en accord avec le fait que le rayon ionique de  $\text{Sm}^{3+}$  (0,965 Å) est inférieur à celui de  $\text{Nd}^{3+}$  (0,995 Å).

### 3.2. Partie réelle de la susceptibilité alternative

La partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité alternative mesurée sous  $H_{ac} = 0,11$  Oe en fonction de la température et du traitement thermique est montrée sur la (Fig. 3(a)) pour Lm = Sm; et sur la (Figs. 4(a) et (c)) avec  $0 < H_{dc} < 150$  Oe pour Lm = Nd. Le Tableau 2 donne la température critique  $T_c$  de la transition de l'état supraconducteur à l'état normal. Dans le cas Lm = Sm,  $T_c[\text{O}] = 79$  K est en accord avec 80 K mesurée par Wang et al. [2] à partir de la résistivité mais très élevée comparée à  $T_c = 37$  K observée par Badri et al. [3]. Il est intéressant de noter que  $T_c$  augmente remarquablement de 6 K à  $T_c[\text{A, O}] = 85$  K. Dans le cas de Lm = Nd,  $T_c$  a augmenté de 10 K à  $T_c[\text{A, O}] = 78$  K comme nous l'avons rapporté [6]. Cette dernière valeur est supérieure à 74 K mesurée par Wang et al. [2] et 58 K par Badri et al. [3].

### 3.3. Partie imaginaire de la susceptibilité alternative et ligne d'irréversibilité

La partie imaginaire  $\chi''(T, H_{dc})$  de la susceptibilité alternative en fonction du traitement thermique pour Lm = Nd est montrée, comme exemple, sur les (Figs. 4(b) et (d)). Elles montrent que  $T_p$  se déplace vers les basses températures, quand  $H_{dc}$  augmente, indiquant la fragilisation des liens entre grains. Ce déplacement est plus faible dans l'échantillon [A, O] qu'il ne l'est dans l'échantillon [O]. Le Tableau 2 montre que les valeurs des abscisses  $T_p$  des pics de  $\chi''(T)$  suivent celles de  $T_c$ . Ces deux effets sont aussi observés dans le cas de Lm = Sm. Cependant, quand  $H$  est tracé en fonction de  $t = T_p/T_c$  dans la (Fig. 5(a)), nous observons une augmentation de la ligne d'irréversibilité due au traitement thermique [A, O]. Pour Lm donné, quel que soit le traitement thermique, la ligne d'irréversibilité de  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  est au dessus de celle de  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ . Ces résultats peuvent être représentés par la relation  $H = K(1-t)^n$  [7]. Le tracé de  $\ln(H)$  en fonction de  $\ln(1-t)$  (Fig. 5(b)) conduit à des droites. Le Tableau 2 montre une augmentation de  $K$  et  $n$  ( $1,3 \leq n \leq 1,5$ ) après le traitement thermique [A, O].

Dans le cas de Lm = Sm,  $K[\text{O}] = 1620$  Oe augmente remarquablement à  $K[\text{A, O}] = 14260$  Oe.  $K$  doit être interprété comme le champ nécessaire pour réduire le courant critique inter granulaire à la limite de  $T_p = 0$ . Notons que le traitement thermique à l'argon augmente considérablement la valeur de  $K$  indiquant une amélioration des propriétés d'écrantage des vortex.

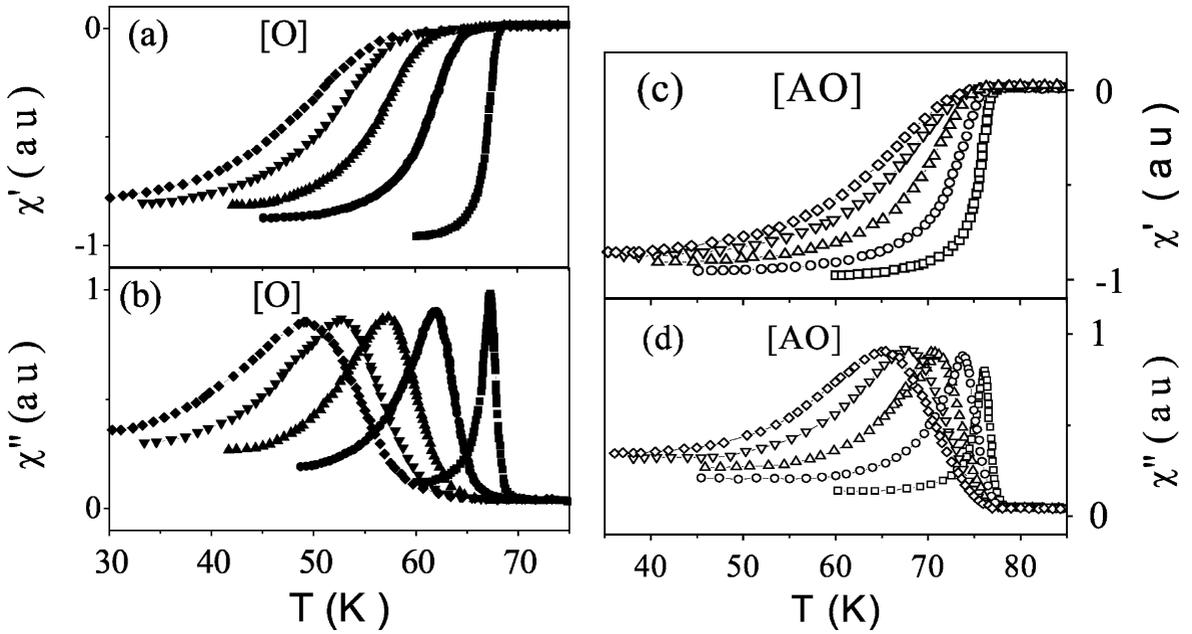


Fig. 4. (a)  $\chi'$  et (b)  $\chi''$  de  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  [O]; (c)  $\chi'$  et (d)  $\chi''$  de  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  [A, O] en fonction de la température à cinq champs  $H_{dc}$  différents augmentant de la droite vers la gauche : 0, 27,5, 56,7, 90,8 et 126,5 Oe.

Fig. 4. (a)  $\chi'$  and (b)  $\chi''$  of  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  [O]; (c)  $\chi'$  and (d)  $\chi''$  of  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  [A, O] as a function of temperature at five different DC fields increasing from right to left: 0, 27.5, 56.7, 90.8 and 126.5 Oe.

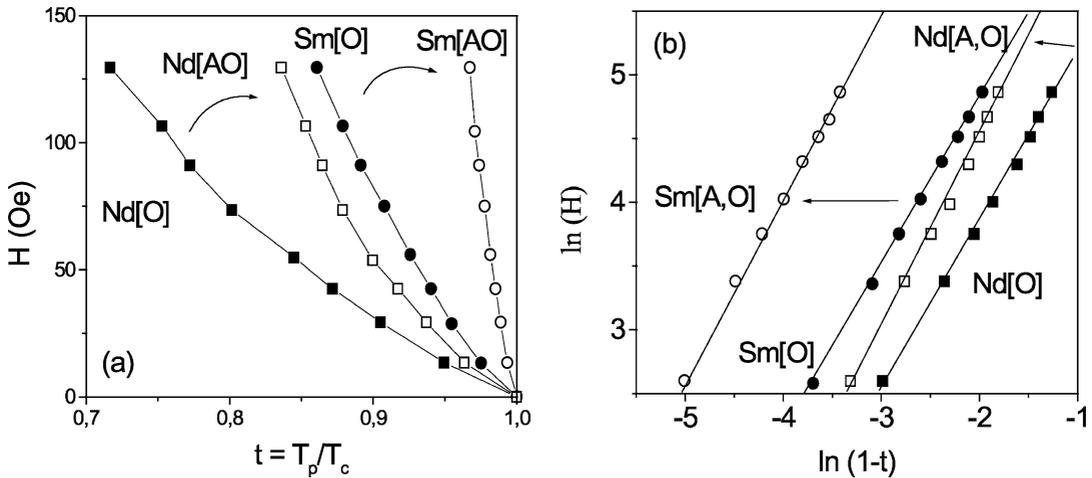


Fig. 5. (a)  $t = T_p/T_c$  en fonction de  $H$ , (b)  $\ln(H)$  en fonction de  $\ln(1 - t)$  : des deux échantillons Lm = Sm et Nd en fonction du traitement thermique.

Fig. 5. (a)  $t = T_p/T_c$  as a function of  $H$ , (b)  $\ln(H)$  as a function of  $\ln(1 - t)$ : for the two samples Lm = Sm and Nd as a function of heat treatment.

**4. Discussion**

Comme mentionné plutôt, le prototype supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  avec  $T_c = 92$  K possède une symétrie cristalline orthorhombique. La structure et la valeur de  $T_c$  sont retenue quand d'autres terres rares (sauf Ce, Pr, Yb et Lu) se substituent à Y avec  $z$  proche de 0,9. La symétrie orthorhombique est retenue quand un atome de Ba est remplacé par un atome de Sr quoique  $T_c$  soit réduite à 83 K [8]. Par analogie avec le système  $\text{LmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ , nous pouvons s'attendre à des résultats similaires quand on substitue d'autres terres rares par Y dans  $\text{YSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ .

A ce point, il est intéressant de rappeler au moins deux rapports liés concernant l'orthorhombicité et l'irréversibilité en fonction du contenu d'oxygène. Dans le cas de  $\text{YSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$ , la structure pourrait être changée de quadratique en orthorhombique, puis en quadratique en fonction de la pression d'oxygène [9]. Ainsi, pour  $0,2 < z < 0,6$  la structure était quadratique, pour  $0,7 < z < 0,97$  orthorhombique et pour  $1 < z < 1,3$ , elle était quadratique. En particulier, pour  $z > 1$ , ces auteurs ont observé une transition de structure orthorhombique à pseudo-quadratique avec des microdomaines, qui étaient résolus par des images de microscopie électronique à transmission (MET). Cependant, nos résultats sont assez différents. Nos échantillons étaient préparés dans 1 atm d'oxygène. En plus, le traitement d'argon n'a pas fait changer le contenu total d'oxygène qui était autour de  $6,95 \pm 0,04$  (Tableau 2), d'après nos mesures d'iodométrie, mais augmente  $T_c$ . Donc, l'augmentation de  $T_c$  n'est pas due à  $6+z$ .

Nous avons trouvé que quand Y était remplacé par Sm ou Nd, la symétrie quadratique était retenue en accord avec les données obtenue par Wang et al. [2] et Badri et al. [3]. Cependant, une structure orthorhombique était obtenue dans  $\text{SmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  après le traitement [A, O], sachant que le rayon ionique de Sm est légèrement inférieur à celui de Nd. La raison exacte de ce changement n'est pas connue. Il est possible qu'une structure quadratique puisse être obtenue à partir d'une structure orthorhombique en réarrangeant les lacunes d'oxygène dans le plan basal. Ainsi on peut avoir un ordre d'oxygène le long des deux directions  $a$  et  $b$ . Il est intéressant de noter qu'une telle possibilité a été suggérée dans le cas de  $\text{YBaCuO}$  [10]. Dans le cas actuel, le traitement à l'argon semble favoriser non seulement la symétrie orthorhombique mais fait augmenter l'orthorhombicité. Il est possible que cela soit dû à une augmentation d'ordre des oxygènes des chaînes [11]. Ces auteurs indiquent que le transfert des trous dans les plans  $\text{Cu}(2)\text{O}$  est fortement relié avec le mécanisme de remplissage d'oxygène dans le plan de base  $\text{Cu}(1)$ . Il a été montré ici que la concentration des porteurs (et  $T_c$ ) augmenterait avec la probabilité de trouver un nombre donné de fragments de chaînes  $\text{Cu}(1)\text{--O}$ . Un tel accroissement conduirait à des propriétés supraconductrices optimales et pourrait rendre compte de l'augmentation observée dans  $T_c$  et la ligne d'irréversibilité. Dans le cas présent, le traitement à l'argon favorise la symétrie orthorhombique. Nous suggérons qu'un nouvel arrangement d'atomes d'oxygène, dans le plan de base après le traitement [A, O], aurait causé une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène par chaîne (NOC) et ceci augmenterait  $T_c$ . Quand l'ion Sm occupe le site de Ba (ou Sr), la même quantité de cation Ba (ou Sr) est poussée dans les sites Y. Sm est un ion trivalent. Il fait augmenter la densité de charge positive autour du site de Ba (ou Sr) et la force attractive avec les oxygènes. Par conséquent, les sites vacants d'oxygène O(4) le long de l'axe  $b$  dans le plan de base ont une grande chance d'être remplis. D'autre part,  $\text{Ba}^{2+}$  (ou  $\text{Sr}^{2+}$ ) occupant le site de  $\text{Y}^{3+}$  fait diminuer l'intensité de la force attractive appliquée aux oxygènes dans le plan des  $\text{Cu}(2)$ . Ceci augmente l'angle de distorsion  $\text{Cu}(2)\text{--O}(2)\text{--Cu}(2)$  le long de l'axe  $b$ . Ces deux changements de sites des cations augmentent  $b$  et diminuent  $a$  après le traitement thermique [A, O] (Tableau 2). Ceci indique le passage des oxygènes des sites O(5) vers les sites vacants O(4) le long de l'axe  $b$ . Ceci fait augmenter l'ordre d'oxygènes des chaînes le long de direction  $b$  (augmentation du NOC). La diminution de  $c$  de 0,012 Å laisse penser à une réduction de la distance  $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$  (oxygène apical). Cela pourrait améliorer le transfert de charge des chaînes vers les plans  $\text{Cu}(2)$  et conduit à une augmentation de la densité des trous. Une telle augmentation mènerait à des propriétés supraconductrices optimales et pourrait expliquer l'augmentation observée dans  $T_c$  et la ligne d'irréversibilité. Dans le cas de  $\text{NdSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  la structure quadratique peut être expliquée par le fait que 50 % des sites O(5) et O(4) sont remplis par l'oxygène ( $a$ ,  $b$  et  $c$  sont constants quel que soit le traitement thermique). L'augmentation de  $T_c$  par 10 K, après le traitement [A, O], peut être expliquée par une augmentation de l'ordre cationique (suivant  $c$ ) et anionique dans le plan de base  $ab$ . Ces arguments sont en accord avec la diminution d'impuretés dans les échantillons [A, O].

Concernant la ligne d'irréversibilité, nous voudrions faire un court commentaire. La partie imaginaire de la susceptibilité alternative (AC) et l'aimantation continue (DC) sont employées pour établir une telle ligne, certains préférant cette dernière technique [12]. Certains auteurs ont employé les deux techniques sur le même échantillon et ont montré que dans le cas d'un monocristal de  $\text{YBaCuO}$  ou de Bi (2212) [8], la ligne d'irréversibilité obtenue à partir de la technique AC (aux fréquences de l'ordre de 1000 Hz) coïncidait avec celle obtenue par la technique DC. Par contre dans le cas de polycristaux, la ligne d'irréversibilité obtenue par la technique AC était trouvée plus bas dans le plan  $H\text{--}T$  [13,14]. Cependant, aucune augmentation de la ligne d'irréversibilité d'un échantillon donnée, qui soit due à la substitution ou au traitement thermique, n'a été montrée dans les deux types de mesures [14]. C'est seulement cet aspect – d'augmentation de la ligne d'irréversibilité due au traitement thermique – que nous voulions envisager. Vanacken et al. [15] ont mesuré l'aimantation DC de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  par refroidissement en présence du champ  $H$  et sans champ, en fonction de  $z$ , pour établir la ligne d'irréversibilité et ont analysé leurs données en utilisant la relation  $H = K(1-t)^n$ . Ils ont montré que  $n$  était indépendant de  $z$  mais  $T_c$  et  $K$  (et aussi l'orthorhombicité  $\varepsilon$ ) augmentent fortement avec  $z$  indiquant éventuellement le rôle joué par une augmentation de l'ordre d'oxygène. Des différences légères d'oxygénation peuvent aussi induire des changements de la distance  $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$  (oxygène apical) et  $T_c$  comme il a été discuté par ailleurs [16,17]. L'augmentation de la ligne d'irréversibilité peut aussi être expliquée qualitativement par les facteurs discutés ci-dessus.

Nous désirons faire un bref commentaire sur la relation entre la taille ionique de la terre rare et  $T_c$  comme elle a été suggérée par Wang et al. [2]. Ces auteurs ont observé un très petit accroissement de  $T_c$  de 79 à 80 K quand Y était remplacé par Sm dans  $\text{YSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  et une diminution de 79 à 74 K dans le cas de Nd (Tableau 1). Non seulement notre valeur de  $T_c$  de

$\text{YSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  est différente (83 K, [8]) de celle reportée par Wang et al. mais encore la variation dans  $T_c$  quand Y a été remplacée par Sm ou Nd est différente. En effet nous avons trouvé un comportement contraire ;  $T_c$  diminue de 83 à 79 K dans Sm [O] et augmente à 85 K dans Sm [A, O] ; alors qu'elle diminue de 83 à 68 K (cas Nd [O]) et à 78 K (cas Nd [A, O]). Nous sommes donc tentés de croire que les changements (accroissement ou diminution) observées dans  $T_c$  ne doivent pas être liés seulement à la taille ionique de la terre rare mais plutôt à une combinaison de plusieurs facteurs tels que les changements des distances Cu(1)-oxygène apical, la densité de trous, l'augmentation de l'ordre d'oxygène des chaînes et de la pureté des échantillons [A, O] etc. Dans les échantillons [O], les désordres cationiques et anioniques augmentent avec le rayon ionique de Lm. Le traitement [A, O] réduit ces désordres et fait augmenter  $T_c$ . Une étude détaillée par RQN (Résonance Quadripôle Nucléaire) de nos échantillons, élargie à d'autres supraconducteurs avec différents Lm, doit être utile pour dégager le rôle joué par certains défauts dans les propriétés supraconductrices.

## 5. Conclusions

Nous avons montré que les supraconducteurs à haute température critique  $\text{Lm}(\text{SrBa})\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  (Lm = Sm, Nd) ayant subi un traitement thermique conventionnel sous oxygène à 450 °C cristallisent avec une symétrie quadratique en accord à ce qui a été rapporté plus tôt [2,3]. L'orthorhombicité (excepté pour Lm = Nd),  $T_c$  et la ligne d'irréversibilité ont augmenté après le traitement [A, O]. Ces résultats sont le fruit d'une interaction entre le désordre cationique de  $\text{Lm}^{3+}$  sur le site (Sr/Ba) et le désordre anionique d'oxygènes dans le plan de base. Ces désordres augmentent avec le rayon ionique de Lm et diminuent après le traitement thermique [A, O]. Notre étude indique qu'un simple procédé de traitement thermique a pu optimiser les propriétés structurales et supraconductrices qui devraient être examinées dans le cas d'autres composés du système  $\text{LmSrBaCu}_3\text{O}_{6+z}$  (où Lm = terre rare). Nous croyons que ces résultats vont être utiles pour tester ou améliorer certaines modèles théoriques de la structure électronique et le désordre atomique en vu des applications technologiques des supraconducteurs à haute température critique.

## Références

- [1] For a detailed discussion and additional references see B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Grout, in: *Crystal Chemistry of High-T, Superconducting Copper Oxides*, Springer, Berlin, 1991.
- [2] X.Z. Wang, B. Hellerbrand, D. Buerle, *Physica C* 200 (1992) 12.
- [3] V. Badri, U.V. Varadareju, G.V. Subba Rao, in: S. Malik, S.S. Shah (Eds.), *Physical and Material Properties of High Temperature Superconductors*, Nova Science, New York, 1994.
- [4] A. Ganguli, M.A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.* 26 (1991) 869.
- [5] M. Bellioua, Ab. Nafidi, A. El Kaouachi, in preparation.
- [6] R. Suryanarayanan, A. Nafidi, A. Das, *J. Appl. Phys.* 76 (1) (1994) 598.
- [7] K.A. Muller, M. Takashige, J.G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1143.
- [8] M.S.R. Rao, R. Suryanarayanan, L. Ouhammou, O. Gorochov, *Solid State Commun.* 78 (1991) 59.
- [9] Y. Takeda, R. Kanno, O. Yamamoto, M. Takano, Z. Hiroi, Y. Bando, M. Shimada, H. Akinaga, K. Takita, *Physica C* 157 (1989) 358.
- [10] R.P. Gupta, M. Gupta, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2795.
- [11] G. Uimin, J. Rossat-Mignod, *Physica C* 199 (1992) 251; S. Senoussi, *J. Physique III* 2 (1992) 1041.
- [12] An extensive discussion has been given, in: R.A. Hein, T.L. Francavua, D.H. Leinberg (Eds.), *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, Plenum, New York, 1991.
- [13] R.B. Flippen, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 12498.
- [14] R. Suryanarayanan, S. Leelaprute, D. Niarchos, *Physica C* 214 (1993) 277.
- [15] J. Vanacken, E. Osquiguil, Y. Bruynseraede, *Physica C* 183 (1991) 163.
- [16] R. Suryanarayanan, V. Psycharis, S. Leciapmtte, Hari Kishen, O. Gorochov, D. Niarchos, *Physica C* 213 (1993) 88.
- [17] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Ballogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., L.P. Rupp Jr., *Physica C* 165 (1990) 419.