



Doctoral Thesis

Neutronenspektroskopische Untersuchung von Hochtemperatursupraleitern

Author(s):

Allenspach, Peter Michael

Publication Date:

1991

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000614786> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

14. Dez. 1991

Diss. ETH Nr. 9575

Neutronenspektroskopische Untersuchung von Hochtemperatursupraleitern

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Peter Michael Allenspach
Dipl. Phys. ETH
geboren am 14 Januar 1962
von Amriswil (Thurgau)

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. P. Wachter, Referent
Prof. Dr. A. Furrer, Korreferent

P. Wachter

1991

ETHZSS ETH-ZÜRICH

00100002176743



Cat E

Abstract

In the high-temperature superconductors of the type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.5}\text{O}_{15}$ the Y-ion in between the superconducting planes can be substituted by most of the rare earth ions without changing the superconducting properties, whereas the electron superconductors Nd_2CuO_4 and Pr_2CuO_4 already contain rare earth ions. The crystalline electric field (CEF) of the plane oxygen and copper splits the $(2J+1)$ -fold degeneracy of the magnetic ground state of the rare earth ion into different levels. This CEF-splitting can directly be measured by inelastic neutron scattering. Therefore the rare earth ion is a local probe of the structure and the charges in the superconducting planes. By varying sample parameters as oxygen stoichiometry or doping the CEF-splitting turned out to be very sensitive to structural and electronic changes. Taking into account both structure and CEF data quantitative results of the behavior of the charge associated with doping or oxygen variation can be derived, if the quality of the data is sufficient.

J-mixing and intermediate coupling had to be included in the analysis of the CEF-splitting of $\text{Nd}_{1+y}\text{Ca}_v\text{Ba}_{2-y-v}\text{Cu}_{3+z}\text{O}_x$. A small decrease of the oxygen concentration turned out to induce a small amount of negative charge into the superconducting planes, whereas simultaneously T_c decreases very rapidly. Already 0.03 [e/plane oxygen] is sufficient to destroy superconductivity, whereas in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 0.08 [e/plane oxygen] is needed. The origin of this behavior is the rather weak stability of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ displayed as well in the tendency towards O5-occupation. Doping of additional Nd onto the Ba site or Ca yields additional negative or positive charge on the plane oxygen, respectively. CEF-calculations of the charge variation are consistent with the values obtained by other methods (e.g. Hall effect).

Additional negative charge in the planes of the order of some tenths of an electronic charge could be derived from the CEF-splittings of the Ce-doped Nd_2CuO_4 and Pr_2CuO_4 . Additionally the superposition of two CEF splitting patterns originating from different local surroundings could be detected in the doped samples.

Similar superposition effects could be observed in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, leading to a deeper understanding of the two-plateau-behavior of T_c and the influence of chain-oxygen-ordering at an oxygen concentration close to 6.5.

Compared with $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ the CEF-levels of $\text{DyBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ reveal a trend to lower energies. Due to the fact that in both compounds the positions of only four levels could be observed, the influence of higher multiplets onto the CEF-splitting could be neglected, and for the same reason an analysis yielding changes in the plane charge could not be performed.

Zusammenfassung

In den Hochtemperatursupraleitern vom Typ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.5}\text{O}_{15}$ lässt sich das Y, das sich zwischen den für die Supraleitung verantwortlichen Ebenen befindet, durch die meisten Seltenen-Erde-Ionen ersetzen, ohne die Supraleitung zu stören, wohingegen die Elektronensupraleiter Nd_2CuO_4 und Pr_2CuO_4 schon von vornherein Seltene-Erde-Ionen enthalten. Das Kristallfeld (CEF) der Sauerstoff- und Kupferionen in den Ebenen spaltet nun den $(2J+1)$ -fach entarteten magnetischen Grundzustand der Seltenen Erden in verschiedene Niveaus auf. Diese CEF-Aufspaltung kann direkt mit inelastischer Neutronenstreuung gemessen werden. Somit besitzt man eine lokale Sonde für die Struktur und die Ladung in den supraleitenden Ebenen. Beim Variieren von Probenparametern wie Sauerstoffstöchiometrie oder Doping stellte sich die CEF-Aufspaltung als sehr sensibel gegenüber strukturellen, aber vor allem auch elektronischen Änderungen in den Ebenen heraus. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Struktur- wie auch der CEF-Daten ist es möglich, die elektronischen Unterschiede, die durch eine Störung verursacht werden, quantitativ zu bestimmen, falls genügend gute Daten vorhanden sind.

Im $\text{Nd}_{1+y}\text{Ca}_v\text{Ba}_{2-y-v}\text{Cu}_{3+z}\text{O}_x$ war es notwendig, J-Mixing- und Intermediate-Coupling-Effekte einzubeziehen, um die gemessene CEF-Aufspaltung reproduzieren zu können. Es zeigte sich, dass schon eine kleine Änderung der Sauerstoffstöchiometrie eine ebenfalls kleine Änderung der Ebenensauerstoffladung, aber einen grossen Abfall des T_c verursacht. So genügt schon eine zusätzliche Ladung von 0.03 e/Ebenensauerstoff, um die Supraleitung zu zerstören, im Gegensatz zu 0.08 e/Ebenensauerstoff im $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Dies wird auf relativ labile Verhältnisse, die sich im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auch in einer Tendenz zu einer O5-Besetzung äussert, zurückgeführt. Ein Doping mit zusätzlichem Nd, das den Ba-Platz besetzt, sowie Ca wirkt sich als zusätzliche negative bzw. positive Ladung auf dem Ebenensauerstoff aus. Die Berechnung dieser Ladungsänderungen aus CEF-Daten ergibt Werte, die gut mit anderen Messungen (wie Halleffekt) übereinstimmen.

Negative Ladungsänderungen von einigen Zehnteln einer Elektronenladung konnten in Nd_2CuO_4 und Pr_2CuO_4 beim Doping mit Ce aus der CEF-Aufspaltung bestimmt werden. Zudem zeigte sich in diesen Proben sehr

schön der lokale Charakter des CEF in der Überlagerung von zwei verschiedenen CEF-Aufspaltungen, die ihren Ursprung in unterschiedlichen lokalen Umgebungen haben.

Solche Superpositionseffekte konnten auch im $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachtet werden. Sie scheinen ein tieferes Verständnis des in diesen Proben beobachteten Plateauverhalten des T_c sowie des Einflusses der Ketten-sauerstoffordnung bei einer Sauerstoffkonzentration nahe 6.5 zu ermöglichen.

Das $\text{DyBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ zeigt verglichen mit dem von uns schon früher gemessenen $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ einen Trend der Niveaus zu kleineren Energien. Da aber in beiden Proben nur die Lage von vier Niveaus bestimmt werden konnte, durften einerseits Beimischungseffekte höherer Multipletts für die Berechnung der CEF-Parameter vernachlässigt werden, andererseits musste auf eine weiterführende Analyse in Richtung Ladungsänderungen verzichtet werden.