



Doctoral Thesis

## Neutronenstreuuntersuchungen an Hochtemperatur-Supraleitern

**Author(s):**

Guillaume, Michel

**Publication Date:**

1994

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001374318> →

**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](#).

# Neutronenstreuuntersuchungen an Hochtemperatur-Supraleitern

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Michel Guillaume

Dipl. Phys. ETHZ

geboren am 22. Dezember 1964

von Genf (GE)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Furrer, Referent

Prof. Dr. K. A. Müller, Korreferent

## Zusammenfassung

Es ist gut bekannt, dass in den Hochtemperatur-Supraleitern vom Typ  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  mit  $\text{R} = \text{Y}$  und den seltenen Erden (mit der Ausnahme von Ce und Tb, welche nicht in dieser Struktur synthetisiert werden können)  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  keine Supraleitfähigkeit zeigt. Bis zum heutigen Tag gibt es dafür aber keine anerkannte Erklärung. Die Zerstörung der Supraleitung ist mit elektronischen Änderungen verbunden, welche sich auch auf die Strukturparameter im  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  System auswirken sollten. Dies motivierte mich, eine systematische Strukturuntersuchung des  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{R} = \text{Y}$  und Seltene Erde;  $x = 7$  und  $6.1$ ) Systems mittels Neutronen-Diffraktion bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Die Analyse der interatomaren Abstände in Abhängigkeit des Ionenradius dreiwertiger seltener Erden bestätigte die Lanthanidenkontraktion mit der Ausnahme der Bindungslängen  $\text{Pr-O}(2)$   $\text{Cu}(2)\text{-Cu}(2)$  und  $\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$  in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , die relativ zu den andern  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Verbindungen verkürzt sind und somit einen Einfluss auf die Unterdrückung der Supraleitung in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  haben.

Diese Tendenz wurde in der Untersuchung von  $\text{Er}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  voll bestätigt. Des weitern fanden wir, dass es offensichtlich einen kritischen Bucklingwinkel von  $167.3^\circ$  in den  $\text{CuO}_2$  Ebenen der  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Systeme gibt, bei welchem die Supraleitung verschwindet. In mit schnellen Neutronen bestrahlten  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Proben (diese Behandlung erniedrigt das  $T_c$ ) nähert sich das Buckling dem kritischen Wert; für  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  fanden wir in der Tat, dass das Buckling über dem kritischen Wert liegt.

Mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung in  $\text{Er}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  konnten wir zeigen, dass die Pr Ionen die Supraleitung nur lokal zerstören und ihr Einfluss auf die Kristallfeldwechselwirkung am Ort der Er Ionen nur durch strukturelle Verzerrungen erfolgt. In den sauerstoffreduzierten  $\text{Er}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Verbindungen konnte gezeigt werden, dass sich der Sauerstoff zuerst in den Ketten der Pr Cluster herauslöst; somit waren wir in der Lage, das Verhalten der Sprungtemperatur in Funktion des Sauerstoffgehaltes  $x$  zu verstehen.

Mittels magnetischer Neutronen-Diffraktion konnten wir die magnetische Ordnung des seltenen Erd-Untergitters in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ ,  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$  und  $^{160}\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.06}$  bestimmen. In der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$  Verbindung beobachteten wir eine antiferromagnetische, dreidimensionale Ordnung mit einer endlichen magnetischen Korrelationslänge von 10 Å in c-Richtung. Die  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$  Probe lieferte eine magnetische Ordnung vom Typ  $\vec{k} = [1/2, 1/2, 0]$ , wogegen in  $^{160}\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.06}$  simultan zwei Propagationsvektoren  $\vec{k} = [1/2, 1/2, 0]$  und  $\vec{k} = [1/2, 1/2, 1]$  gefunden wurden.

Durch Messungen auf dem Flugzeitspektrometer MARI an der gepulsten Spallationsneutronenquelle ISIS wurden erstmals die Kristallfeldaufspaltungen in  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.02}$  und  $^{154}\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  beobachtet. In der  $^{154}\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  Verbindung gelang es sogar, erstmals die Aufspaltung des ersten angeregten J-Multipletts vollständig zu etablieren. Diese zusätzliche Information lieferte Kristallfeldparameter, welche unser Extrapolations-Modell zur Bestimmung des Kristallfeldes glänzend bestätigten.

Auf Grund der Kristallfeldanalyse im tetragonalen  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.14}$  ( $T_c = 32$  K) wurde ein Ladungstransfer bestimmt, der gleich gross ist wie im orthorhombischen  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ . Dies bestätigt, dass durch  $\text{Ca}^{2+}$  Dotierung an der Stelle des  $\text{Er}^{3+}$  die Löcherkonzentration erhöht wird und dies direkt die Supraleitung beeinflusst.

Auf Grund der im tetragonalen  $\text{Ho}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$  beobachteten Aufspaltung des ersten Kristallfeldüberganges der  $\text{Ho}^{3+}$  Ionen konnten wir die Austauschwechselwirkung zwischen dem Ho Spin und den nächsten Nachbarn des antiferromagnetischen Untergitters der Kupferspins in den  $\text{CuO}_2$  Ebenen bestimmen.

## Summary

It is well known that in the perovskite-type high- $T_c$  compounds  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  with  $\text{R} = \text{Y}$  and most of the rare earths (with the exception of Ce and Tb which cannot be synthesized in this structure)  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  does not exhibit superconductivity. Until today there is no generally accepted explanation for the unusual behaviour of the Pr system. The suppression of the superconductivity in the  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound is related to an electronic changes which should also influence the structural parameters. To check this assumption I was motivated to do a systematic low temperature neutron-diffraction study of the  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{R} = \text{Y}$  and rare earth;  $x = 7$  and 6.1) compounds. The comparison of the various interatomic distances in function of the ionic radius of the trivalent rare earths exhibit the well known lanthanide contraction with the exception of the bond lengths of Pr-O(2), Cu(2)-Cu(2) and Cu(2)-O(3) in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  which are much shorter compared to the other lanthanide compounds. Clearly this shortening of the bond lengths must be related to the suppression of superconductivity in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

This tendency was also observed for the  $\text{Er}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  system. Furthermore from our structure analyses we find a critical buckling angle in the  $\text{CuO}_2$  planes. If the buckling is larger than a critical value of  $167.3^\circ$ , the superconductivity is destroyed. In fast neutron irradiated  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  samples (this treatment decreases  $T_c$ ) we also observed a tendency towards this critical value. Indeed, for  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  we found the buckling angle to be above the critical value.

By means of inelastic neutron scattering we were able to show that the superconductivity in the mixed  $\text{Er}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  system is only locally destroyed by the Pr ions, and their influence on the crystalline electric field at the Er site can be explained by a small structural distortion. In the oxygen reduced  $\text{Er}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  compounds we find that the oxygen is first released in the chains of the Pr clusters. With this observation we were able to explain the behaviour of the transition temperature  $T_c$  in function of the oxygen content in these compounds.

By magnetic neutron diffraction we determined the magnetic ordering of the rare-earth sublattice in the compounds  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ ,  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$  and  $^{160}\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.06}$ . In  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$  we observed a three-dimensional antiferromagnetic ordering with a magnetic correlation length of 10 Å along the c-direction. For the  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$  compound we determined a propagation vector  $\bar{k} = [1/2, 1/2, 0]$ , whereas for  $^{160}\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.06}$  two propagation vectors  $\bar{k} = [1/2, 1/2, 0]$  and  $\bar{k} = [1/2, 1/2, 1]$  were found.

By means of inelastic neutron scattering measurements on the time-of-flight spectrometer MARI at the pulsed spallation neutron source ISIS we were able to determine the crystalline-electric-field (CEF) ground-state splitting in the  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.02}$  and  $^{154}\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  compounds. Furthermore, in  $^{154}\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  we could measure the complete CEF splitting of the first excited J-multiplet. With this additional information we were able to determine the crystal-field parameters which confirm calculations based on an extrapolation model.

From the CEF analyses of the tetragonal  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  compound ( $T_c = 32$  K) we derive a charge transfer which is of equal size as that derived for the orthorhombic  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  compound. This confirms the idea that doping with  $\text{Ca}^{2+}$  at the  $\text{Er}^{3+}$  site enhances the hole carrier concentration in the  $\text{CuO}_2$  planes which is directly related to the superconductivity.

In  $\text{Ho}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$  we observed a splitting of the lowest ground-state crystal-field transition of the  $\text{Ho}^{3+}$  ions, which could be explained as a result of the exchange interaction between the  $\text{Ho}^{3+}$  spin with the antiferromagnetically ordered subsystem of the copper spins in the  $\text{CuO}_2$  planes.