

Investigation of high-temperature superconductors of the R-Ba-Cu-O Family

substitution effects and magnetic properties

Doctoral Thesis

Author(s):

Böttger, Grit

Publication date:

1998

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001947677>

Rights / license:

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

DISS. ETH Nr. 12722

**Investigation of High-Temperature
Superconductors of the R-Ba-Cu-O Family:
Substitution Effects and Magnetic Properties**

Dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Grit Böttger
Diplom-Kristallographin (Universität Leipzig)
born April 9, 1971
German citizen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Furrer, examiner
Prof. Dr. W. Steurer, co-examiner
Prof. Dr. K. Yvon, co-examiner



CaTE

1998



Summary

The subject of this thesis is the investigation of substitution effects and magnetic properties of different high-temperature superconductors that belong to the R -Ba-Cu-O family. The results have been obtained mainly by elastic and inelastic neutron scattering. In some cases other experimental techniques have been used such as X-ray diffraction, magnetic susceptibility and specific heat measurements. It was a particular concern of this thesis to investigate the magnetic properties of $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ($R=\text{Er}, \text{Dy}$). Because of the relatively difficult preparation of large quantities of well defined samples, limited information is presently available on $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ compounds. Problems connected with the synthesis of large sample quantities of superconductors with high transition temperatures T_c could be managed successfully. In the frame of this study, it was possible to carry out for the first time a detailed study on the magnetic ordering phenomena of rare earth ions R^{3+} in $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$.

After a short introduction covering historical aspects of superconductivity and the motivation for this work, the aspects of theory that are essential for the understanding of this thesis are outlined. The instruments used for neutron scattering experiments are presented, as well. In the third chapter, the preparation methods for polycrystalline samples are introduced with respect to their thermodynamical properties.

In the fourth chapter it is described how neutron crystal-field spectroscopy can successfully contribute in the ongoing debate about the symmetry of the gap in high-temperature superconductors (HTSC). The study of the temperature dependence of crystal-field (CF) transitions in the slightly underdoped HTSC $\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.92}$ and $\text{HoBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ gives clear evidence for the opening of an electronic gap or pseudogap in the normal state far above T_c . The relaxation behaviour appears to be strongly dependent on the energy. It is shown that the main observed features can be reproduced by considering a strongly anisotropic gap function with predominant d -wave character and a small additional s -wave component.

The fifth chapter reports on a systematic study on the influence of Ca doping on the structure and physical properties of orthorhombic $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A high-resolution neutron diffraction investigation of a series of polycrystalline $R_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=\text{Y}, \text{Er}; 0.04 \leq \delta \leq 0.15$) samples shows remarkable structural changes induced by the partial substitution of the rare earth ion by Ca. The most relevant structural change for the depression of superconductivity is the increase of the apical bond length $\text{Cu}(2)\text{-O}(1)$, which is caused by the displacements of $\text{Cu}(2)$ towards $R(\text{Ca})$ and of $\text{O}(1)$ towards the

single chain. Moreover, a correlation between the buckling in the CuO_2 planes and T_c has been observed. The CF excitations of Er^{3+} in $\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ have been determined. The results show a coexistence of different environments of the Er ions. An attempt to describe these electronic inhomogeneities with the help of a model is presented. It is shown that the partial substitution of R^{3+} by Ca^{2+} introduces additional hole carriers in the structure and makes the $R_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.15$) system accessible far into the overdoped region. Thus, T_c is decreasing with increasing Ca content corresponding to an increasing hole concentration in the CuO_2 planes.

Finally, in chapter six, the structure and the magnetic properties of the high-temperature superconductors $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ($R=\text{Er, Dy}$; $0 < \delta < 1$) are discussed, resulting from a study based on neutron scattering, specific heat and magnetic susceptibility measurements. Specific-heat measurements show a magnetic phase transition for each of the investigated samples. Except for $\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.3}$ the specific heat data of the $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ samples can be interpreted with an anisotropic 2D-Ising model. The specific heat data for $\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.3}$ can only be understood by assuming two different types of magnetic clusters to be present in this sample. Such an interpretation is supported by the CF spectroscopy results demonstrating the presence of at least two distinctly different surroundings of the rare-earth ions. The neutron diffraction results indicate for the first time a long-range antiferromagnetic order of the Er ions in $\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.92}$.

Zusammenfassung

Der Gegenstand der vorliegenden Doktorarbeit ist die Untersuchung von Substitutionseffekten und magnetischen Eigenschaften verschiedener Hochtemperatur-Supraleiter, die zur Familie der R -Ba-Cu-O Verbindungen gehören. Die Ergebnisse wurden hauptsächlich mittels elastischer und inelastischer Neutronenstreuung gewonnen. Ergänzend wurden andere experimentelle Techniken wie Röntgendiffraktion, magnetische Suszeptibilitäts- und spezifische Wärme-Messungen genutzt. Ein besonderes Anliegen dieser Doktorarbeit war die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ($R=\text{Er}, \text{Dy}$). Gegenwärtig ist nur wenig über $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ bekannt, da die Herstellung großer Quantitäten wohldefinierter Proben relativ schwierig ist. Da die Probleme hinsichtlich der Synthese großer Probenmengen mit hohen Sprungtemperaturen T_c im Rahmen der Doktorarbeit erfolgreich bewältigt werden konnten, war erstmals eine detaillierte Untersuchung der magnetischen Ordnung der Seltenen Erd-Ionen R^{3+} in $R_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ möglich.

Nach einer kurzen Einleitung, die sich mit geschichtlichen Aspekten der Supraleitung und der Motivation für diese Arbeit befaßt, sind im zweiten Kapitel die für das Verständnis dieser Arbeit wesentlichen theoretischen Grundlagen sowie die genutzten Neutronenstreulinstrumente besprochen. Im dritten Kapitel werden die Präparationsmethoden für polykristalline Proben im Kontext ihrer thermodynamischen Eigenschaften vorgestellt.

Das vierte Kapitel beschreibt, wie die Neutronenkristallfeldspektroskopie erfolgreich zur aktuellen Debatte über die Symmetrie der Energielücke in Hochtemperatur-Supraleitern (HTSL) beiträgt. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von Kristallfeldübergängen in den schwach unterdotierten HTSL $\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.92}$ und $\text{HoBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ zeigt deutlich, daß sich eine Energielücke (sog. Pseudogap) im Normalzustand weit oberhalb von T_c öffnet. Das Relaxationsverhalten ist sehr stark von der Energie abhängig. Es wird gezeigt, daß die Meßergebnisse am besten durch eine anisotrope Energielücke mit vorherrschendem d -Wellencharakter unter Beimischung einer geringen s -Wellenkomponente beschrieben werden können.

Im fünften Kapitel wird eine systematische Untersuchung des Einflusses der Dotierung mit Ca auf die Struktur und die physikalischen Eigenschaften von orthorhombischem $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vorgestellt. Hochauflösende Neutronendiffraktionsexperimente, durchgeführt an einer Reihe von polykristallinen $R_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=\text{Y}, \text{Er}; 0.04 \leq \delta \leq 0.15$)-Proben, zeigen beträchtliche strukturelle Änderungen infolge

Ca-Substitution. Die für die Unterdrückung der Supraleitung bedeutendste strukturelle Änderung ist die Abnahme der Apexbindungslänge Cu(2)-O(1), die durch eine Verschiebung der Cu(2)-Atome zu den R(Ca)-Atomen und der O(1)-Atome hin zu den Einfachketten verursacht wird. Weiterhin konnte ein Zusammenhang der Welligkeit der CuO₂-Ebenen mit der Sprungtemperatur T_c beobachtet werden. Die Kristallfeldanregungen von Er³⁺ in Er_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ} wurden bestimmt. Es zeigt sich, daß verschiedene Kristallfeldumgebungen für die Er-Ionen koexistieren. Unter Zuhilfenahme eines Modells wird versucht, diese elektronischen Inhomogenitäten zu erklären. Es wird gezeigt, daß die partielle Substitution von R³⁺ durch Ca²⁺ zusätzliche Ladungsträger produziert und zu einer Überdotierung von R_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ} ($0.04 \leq \delta \leq 0.15$) führt. Somit nimmt die Sprungtemperatur T_c mit steigendem Ca-Gehalt ab, welcher einer zunehmenden Lochkonzentration in den CuO₂-Ebenen entspricht.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung der Struktur und der magnetischen Eigenschaften des Hochtemperatur-Supraleiters R₂Ba₄Cu₇O_{15-δ} (R=Er, Dy; $0 < \delta < 1$) mittels Neutronenstreuung, spezifischen Wärme- und magnetischen Suszeptibilitätsmessungen dargestellt. In jeder der untersuchten Proben konnte ein magnetischer Phasenübergang in den spezifische Wärme-Messungen beobachtet werden. Mit Ausnahme von Er₂Ba₄Cu₇O_{14.3} können die spezifischen Wärme-Daten der R₂Ba₄Cu₇O_{15-δ}-Proben mit einem anisotropen zwei-dimensionalen Ising-Modell beschrieben werden. Die spezifische Wärme-Daten von Er₂Ba₄Cu₇O_{14.3} können nur unter der Annahme erklärt werden, daß zwei verschiedene Typen magnetischer Cluster in der Probe vorhanden sind. Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse der Kristallfeldspektroskopie gestützt, welche die Existenz von mindestens zwei verschiedenen Kristallfeldumgebungen der Seltenen Erd-Ionen zeigt. Mittels Neutronendiffraktion konnte erstmals eine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung der Er-Ionen in Er₂Ba₄Cu₇O_{14.92} nachgewiesen werden.