

Thèse EPFZ No 9956

**Etude par diffusion neutronique
de l'action du champ cristallin sur
l'ion Er^{3+} dans les systèmes
supraconducteurs à haute température
critique**

présentée à

**L'ECOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE
ZURICH**

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

par

Joël Mesot

Phys. Dipl. EPFZ

né le 31 Août 1964

originaire de Fiaugères (FR)

acceptée sur la proposition

du Professeur Dr A. Furrer, rapporteur

du Professeur Dr E. Kaldis, corapporteur

1992



CatE

RESUME

La supraconductibilité dans les oxydes de cuivre est partiellement contrôlée par la densité de charges mobiles dans les plans CuO_2 . En particulier, un transfert de charge dans les plans supraconducteurs peut influencer fortement les propriétés physiques de ces matériaux. Il est par conséquent crucial de pouvoir observer directement la structure électronique de ces composés dans différentes conditions. La spectroscopie du champ cristallin de la terre rare nous offre un outil permettant ces observations, puisque le remplacement de l'yttrium dans les systèmes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6 \leq x \leq 7$) (123) et $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (1248) par la plupart des terres rares (atomes magnétiques) n'influence pas leurs propriétés supraconductrices. La dégénérescence de l'état fondamental d'une terre rare de moment magnétique J est partiellement levée par le champ cristallin (CF) créé par les atomes avoisinants. Par diffusion inélastique magnétique des neutrons, il est possible d'étudier précisément les transitions entre ces différents états générés par le CF et ainsi de recueillir des informations sur la structure cristallographique et la distribution électronique locale. Dans les systèmes qui nous intéressent, la terre rare, localisée entre les plans CuO_2 , constitue une sonde idéale permettant l'observation des plans supraconducteurs.

En première partie de ce travail, nous discutons les effets induits par le couplage intermédiaire et le mélange de J sur la détermination des paramètres du CF dans les composés du type $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R}=\text{terre rare}$).

Afin de quantifier le transfert de charges dans les plans supraconducteurs, nous analysons en détail l'influence des perturbations suivantes sur le CF de Er^{3+} des composés 123 et 1248: variation de la concentration d'oxygène x , substitution du cuivre par le Zn et le Ni, application d'une pression externe, irradiation des échantillons par neutrons rapides. Parallèlement, nous présentons les conclusions tirées des analyses cristallographiques correspondantes.

Un résultat important concerne le comportement anormal de la transition du CF la plus basse. Nous démontrons que chaque spectre observé est en fait formé d'une superposition de trois états stables. En assignant à chaque état un caractère soit semiconducteur, soit métallique, nous discutons une possible origine percolative de la supraconductibilité. Un modèle de percolation bidimensionnel prédit correctement les concentrations critiques associées à la structure en double-plateaux de T_c .

ABSTRACT

Superconductivity in the cuprates is believed to be controlled by the density of mobile charges in the CuO_2 planes. In particular, the charge transfer process from the chains to the planes seems to play an important role. Consequently, it is crucial to observe directly the influence of different types of perturbations on the electronic structure of these compounds. The crystal field (CF) spectroscopy of the rare earth allows us to make these observations, since in the perovskite-type compounds $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (123) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (1248) the replacement of the Y ions by most of the magnetic rare-earth (R) ions does not have a detrimental effect on the superconductivity. The $(2J+1)$ -fold degeneracy of the ground-state J-multiplet of the R ions will be partially lifted under the action of the CF potential created by the neighbouring atoms. By means of inelastic neutron scattering experiments it is possible to observe directly the transitions between the CF states. This means that we can obtain useful information on both the structural and the charge distribution parameters in the vicinity of the R ion. In the 123 and 1248 systems, the R ions are sandwiched between two CuO_2 planes, thus the CF interaction at the R sites constitutes an ideal probe of the local symmetry and charge distribution of the superconducting planes.

In the first part of this work, we discuss the importance of the intermediate coupling and J mixing effects on the determination of the CF parameters of the 123 compounds.

In order to quantify the charge transfer process from the chains to the planes, we performed a detailed analysis of the CF of Er^{3+} in the 123 and 248 compounds under the following conditions: oxygen deficiency, Zn and Ni doping of the Cu sites, external pressure and fast neutron irradiation. In parallel, we present the conclusions obtained from diffraction experiments.

Another interesting result concerns the anomalous behaviour of the lowest lying CF transition. The observed energy spectra are found to be the result of a superposition of three stable states, which we interpret in terms of local clusters of semiconducting and metallic character. The superconductivity is shown to result from the formation of a two-dimensional percolative network. A two-dimensional bond percolation model correctly predicts the critical oxygen contents associated with the two-plateau structure of T_c .