文章编号：1000-5773(2004)04-0339-06

高压增氧 T′相 $R_2CuO_{4+\delta}$(R＝Nd～Tm)低温磁性研究*

吴云龙[1]，熊玉峰[1]，戴 闻[1]，李克强[2]，姚玉书[2]，金 铎[2]

(1. 中国科学院理化技术研究所，北京 100080；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080)

摘要：T′相 R_2CuO_4 稀土铜氧化合物由于尺度效应而产生弱铁磁性行为已经被人们关注，报导了通过高温高氧压(6 GPa，1 000 ℃)合成稀土 T′相 R_2CuO_4(R＝Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er 和 Tm)化合物的结构和磁学性能。磁化率曲线显示，在低温下所有的高压增氧 R_2CuO_4 样品都出现新的低温弱铁磁性反常行为，转变温度在 28 K 附近。新的低温弱铁磁性行为是由于 CuO_2 面上微量氧空穴的掺入，使处于反铁磁有序 CuO_2 面形成局域化的铁磁性团簇造成。实验证明新发现的低温弱铁磁性行为与尺度效应产生弱铁磁性行为属于完全不同的物理机制。结果还预示 T′相 R_2CuO_4 稀土铜氧化合物很难通过空穴掺杂而实现超导。

关键词：高温超导；R_2CuO_4；弱铁磁性；高压
中图分类号：O521.21 **文献标识码**：A

1 引 言

镧系稀土元素(除 La 外)能以分子式 R_2CuO_4 的化学配比形成被称为 T′相的四方结构。R_2CuO_4(R＝Nd，Sm 和 Eu)可以通过 Ce^{4+} 或者 Th^{3+} 对稀土元素替代而实现超导。与其它大多数超导体类型(如 La_2CuO_4)通过空穴掺杂实现超导转变不同的是，R_2CuO_4(R＝Nd，Sm 和 Eu)结构通过电子掺杂而实现超导，称之为 n 型超导体[1,2]。作为这类超导体母相的 R_2CuO_4，由于构成元素少，结构简单，较大的相干长度等，以及更为引人注目的复杂的磁性现象，使之成为人们探索高温超导机理的重要研究对象。

镧系稀土离子随着原子序数的增加，离子半径逐渐减小。只有半径大于 Gd^{3+} 的稀土离子可以在常压下合成 T′相，其它具有较小半径的稀土离子(R＝Tb，Dy，…，Tm)只有在高压条件下才能合成 T′相 R_2CuO_4 结构。Tb、Dy、Ho 和 Er 形成 R_2CuO_4 结构的条件为最小 8 GPa、1 000 ℃；而合成 T′相 Tm_2CuO_4 则为 9 GPa、1 200 ℃[3]。

研究表明，所有未掺杂的 T′相纯净化合物 R_2CuO_4(R＝Pr，Nd，…，Tm)，在 T_N＝260～280 K 铜离子磁矩发生反铁磁有序(AF)转变[4,5]；Gd_2CuO_4 以及只能通过高压合成才能获得的 T′相结构的重稀土铜氧化合物(R＝Tb，Dy，…，Tm)伴随着反铁磁有序转变而还出现弱铁磁分量(WF)，并且不能经 Ce 或 Th 掺杂而实现超导[1]。通过用没有磁性的 Y 替代稀土元素 R，可以使原本不表现弱铁磁的轻稀土 R_2CuO_4(R＝Pr，Nr，Sm，Eu)也出现了伴随铜反铁磁有序转变而出现的弱铁磁性行为[6]。研究认为，弱铁磁 WFM 和理想的反铁磁 AF 二者之间转变阈值与 CuO_2 面点阵尺度大小有关，弱铁磁存在于晶格点阵常数 $a<a_0$＝0.3910 nm 的化合物中[7]。随着稀土离子半径的减小或者半径较小稀土离子的替

* **收稿日期**：2003-12-25；**修回日期**：2004-05-08
基金项目：国家自然科学基金(19974050)
作者简介：吴云龙(1972—)，男，博士研究生，主要研究方向为高温超导材料. E-mail：ylwu@cl.cryo.ac.cn

代，由于尺度效应 R_2CuO_4 或者(R,R′)CuO_4 晶格脱离完整四方结构，在铜氧面上发生畸变[8~10]，铜的自旋偏离理想反铁磁有序排列，在结构中出现齐亚洛欣斯基-守谷(Dzyaloshinsky-Moriya，DM)各项异性交换作用[11]，导致铜的磁矩不能完全相互抵消，从而出现铁磁性净分量。

高压合成重稀土 T′相铜氧化合物，由于重稀土离子半径较小，只能维持结构畸变的形式，所以存在弱铁磁信号。一般认为，超导和弱铁磁性之间相互排斥，即 T′相结构中存在铜氧面的畸变不能与超导电性共存[12]。但是也有关于在重稀土铜氧化合物系统中，通过钙替代稀土元素进行空穴掺杂而观测到超导现象的报道[13]，并引起一定的重视。我们试图通过高压增氧对 T′相空穴掺杂，找出不能用尺度效应解释的磁现象。Zhigadlo 等人[14]发现了 40 K 弱铁磁性转变，他们认为是由于位于 CuO_2 面之外的稀土离子或者 Cu^{2+} 自旋的倾角取向引起。在我们以前的报导中，通过氧掺杂，T′相化合物同样出现了低温弱铁磁性，并对其作了不同于晶格尺度效应的解释[15]。我们对高压增氧合成稀土铜氧化合物 R_2CuO_4(R＝Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm)样品结构以及直流磁化率等性能进行了系统的研究，还进行了 R_2CuO_4 中稀土离子钙替代实验。目的是要研究 T′相 R_2CuO_4 铜氧化合物中共同存在的磁现象，并且探索通过高压增氧后对样品输运性能的影响。

2 实验方法

初始化合物 R_2CuO_4(R＝Nd～Tm)按标准固态反应合成。按化学计量比精确称量的分析纯 R_2O_3 和 CuO 等原料，在玛瑙研钵中反复研磨混合，980 ℃焙烧 50 h，在此之间对所有样品研磨三次使原料得到充分反应，生成均匀化合物。其后，将反应过的粉末再次研磨，并压成薄片，将这些薄片在空气中加热到 1 000 ℃，保温 48 h 后淬冷到室温，制成预制样品。然后进行高压增氧实验，将预制样品薄片两端各放置一片重量相当的 $KClO_4$ 薄片，再用金箔包裹，以防止样品受到污染，并且高温下 $KClO_4$ 分解释放氧后产生高氧压环境。高温高压合成在 Belt 型和六面顶型压机上进行，叶蜡石和 NaCl 做传压介质，通过石墨管对样品加热。样品在 6 GPa、1 000 ℃的条件下合成 30 min。

采用 18 kW 转靶 X 射线衍射仪 MXP18A-HF 进行样品的晶体结构分析，辐射为铜的 K_α。直流磁化率通过 SQUID(Quantum Design，MPMS)磁强计测量。输运性质由标准四引线方法测量。

3 结果和讨论

T′相 R_2CuO_4 晶体结构属于四方晶系，空间群为 $I4/mmm$ [16]。表 1 给出的是 R_2CuO_4(R＝Nd，Sm，Eu，Gd)常压和 6 GPa 高压增氧样品的点阵常数。随着稀土原子序数的增加，R^{3+} 半径减小，T′相晶体结构稳定性下降。$(Nd,Sm,Eu)_2CuO_4$ 高压增氧后的样品常数 a 略有减小。高压增氧 Gd_2CuO_4 的 X 射线衍射谱显示已存在一些杂项，点阵常数变化不符合以上规律可能是与相不纯带来的误差有关。

表 1 R_2CuO_4 常压和高压增氧样品的点阵常数

Table 1 Lattice parameters a and c for samples

Sample	Condition	a/(nm)	c/(nm)	Sample	Condition	a/(nm)	c/(nm)
Nd_2CuO_4	Ambient pressure	0.394 38	1.215 48	Eu_2CuO_4	Ambient pressure	0.390 50	1.190 16
$Nd_2CuO_{4+\delta}$	High-pressure	0.394 32	1.214 44	$Eu_2CuO_{4+\delta}$	High-pressure	0.390 26	1.190 40
Sm_2CuO_4	Ambient pressure	0.391 94	1.197 30	Gd_2CuO_4	Ambient pressure	0.389 35	1.188 42
$Sm_2CuO_{4+\delta}$	High-pressure	0.391 78	1.197 90	$Gd_2CuO_{4+\delta}$	High-pressure	0.390 77	1.189 22

常压下不能合成出原子半径小于 Gd^{3+} 的 T′相 R_2CuO_4 重稀土铜氧化合物。X 射线衍射表明，即使在 6 GPa 高压情况下，重稀土铜氧化合物不能合成出 T′相 R_2CuO_4 单相结构，而显示的是 T′相和一些未知相的混合结构。这是由于晶格中进入半径较小的稀土离子，同时，T′相非常敏感于阳离子的半径大小。但是，与标准的 T′相 X 射线衍射谱对照比较得到，所有样品清晰地显示含有 T′相存在，同时还伴随着原料 R_2O_3、CuO 和一些未知相的 X 射线衍射峰。

用 Y^{3+} 离子对 Eu^{3+} 离子替代,在常压下合成 $(Eu_{1-x}Y_x)_2CuO_4$ 样品。在场冷模式,20 Oe 场强下磁化率曲线如图 1(a)所示。Eu_2CuO_4 样品从室温到 4.5 K 的磁化率表现为顺磁性,很好的遵循居里-外斯定律;对于掺入小半径 Y^{3+} 的样品,磁化率在 275 K 出现急剧升高而出现弱铁磁性(用 T_H 表示)。发生 T_H 的起始温度与 Y^{3+} 的浓度关系不大,只是强度随 Y^{3+} 含量增加而增加。对 $(Eu_{0.925}Y_{0.075})_2CuO_4$ 样品在 230 K 磁滞回线测量显示,有磁滞现象出现,表明 Y^{3+} 替代的 Eu_2CuO_4 存在弱铁磁性质。由于 Eu^{3+} 和 Y^{3+} 离子都不带有磁矩,因此弱铁磁性是 CuO_2 面上 Cu^{2+} 磁矩贡献。这个结论与尺度效应产生弱铁磁性模型相吻合,即由于小半径的 Y^{3+} 的替代,使原本不带弱铁磁性的稳定的 T′相结构,在局域范围内发生晶格畸变,使处于完好反铁磁序的 Cu^{2+} 磁矩发生偏转,产生非零的 DM 各项异性交换作用,相邻磁矩不能相互抵消,导致弱铁磁性的出现。

图 1(b)是 Eu_2CuO_4 在三种不同 Y 含量样品的高压氧掺杂后磁化率测量结果。图中显示,增氧前出现弱铁磁性质的样品,高压增氧后在 275 K 仍然出现图 1(a)中所示的 T_H 现象;同时,在低温下(28 K),曲线急剧升高,出现一个更强的弱铁磁(用 T_L 表示)现象。发生突变的起始温度与 Y^{3+} 的浓度关系不大,只是强度随 Y^{3+} 含量增加而增加,与图 1(a)中的情形相似。在我们以前已经报道[17],高压合成但未提供氧化环境的 Eu_2CuO_4 样品磁化率与常压合成的样品一样,在所测温区未发现任何反常,只是磁背景有所增加。可以说明,T′相 R_2CuO_4 低温弱铁磁性 T_L 是高压增氧后的表现。

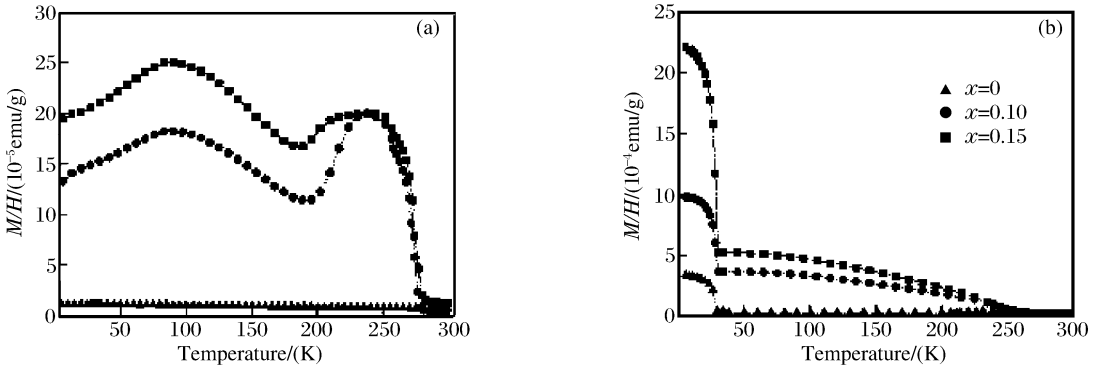


图 1　常压合成 $(Eu_{1-x}Y_x)_2CuO_4$ 系列样品的场冷磁化率-温度曲线(a)和高压增氧 $(Eu_{1-x}Y_x)_2CuO_4$ 系列样品的磁化率-温度曲线(b)

Fig. 1　FC temperature dependence of the magnetic susceptibility for as-prepared (a) and oxygen-doped (b) $(Eu_{1-x}Y_x)_2CuO_4$ samples in a field of 20 Oe

R=Nd、Sm、Eu 在常压下可以合成较为稳定结构的 T′相 R_2CuO_4,其高压增氧后磁化率随温度变化低温段曲线如图 2 所示。Nd、Sm、Eu 样品分别在起始温度 24、26、28 K 都表现出低温弱铁磁(T_L)行为。T_L 的出现,不是由于 T′相 R_2CuO_4 经过氧掺杂后奈耳(Neel)温度下降造成的。由高温超导体的基本相图可知,在低掺杂情况下,处于反铁磁有序的超导体母相的 Neel 温度会急剧下降,而图 1(b)显示 275 K 的弱铁磁行为是发生在 CuO_2 面的反铁磁有序扭曲后。低温弱铁磁(T_L)现象同样也不可能是尺度效应带来的结果,因为由于小半径离子掺入使晶格收缩引发的 T′结构产生畸变而导致的弱铁磁行为,产生的临界条件为晶格常数 $a_0 \approx 0.3910$ nm。而由表 1 可以看出,高压增氧

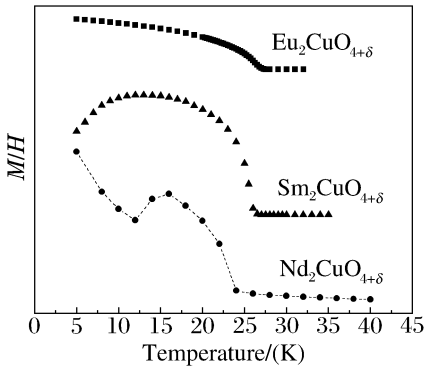


图 2　R_2CuO_4(R=Nd、Sm 和 Eu)高压增氧场冷磁化率-温度曲线

Fig. 2　FC temperature dependence of the magnetic susceptibility for R_2CuO_4 (R=Nd, Sm, and Eu) in a field of 20 Oe

$R_2CuO_{4+\delta}$(R=Nd,Sm)晶格常数 $a>a_0$,仍然存可观测到 T_L。T_H 产生的原因一般认为是:原本处于反铁磁有序态的 Cu^{2+},由于小半径离子掺入而导致 T′相晶格的收缩,偏离四方结构,铜离子自旋之间产生了 DM 各项异性交换作用。因此,T_H 的出现与 Cu^{2+} 反铁磁有序态的出现相关。而由尺度效应导致样品结构畸变不可能改变 Cu^{2+} 的反铁磁有序出现温度,即不可能改变 T_L 弱铁磁出现的温度。上面两点说明,由尺度效应引发的弱铁磁 T_H 与由氧掺杂形成的 T_L 是两个相互独立的物理过程,并且由尺度效应引发的弱铁磁 T_H 与增氧引发的低温磁性反常 T_L 可以共存,相互叠加,这一点在对 Eu_2CuO_4 增氧样品磁化率曲线中可以清晰地看出(图 1(b))。高压增氧 R_2CuO_4(R=Sm,Nd,Eu)样品输运性质实验表明,样品为绝缘体。

图 3 为场冷模式下测得的在 20 Oe 下,高压增氧后重稀土 T′相 R_2CuO_4(R=Gd,Tb,Dy,Ho,Er 和 Tm)低温磁化率温度曲线。与轻稀土元素构成的 T′相结构低温磁现象(T_L)一致,重稀土 T′相化合物 Gd,Tb,Dy,Ho,Er 和 Tm 发生低温磁反常 T_L 起始温度分别为 27、25、26、23、28 和 30 K。所以低温弱铁磁 T_L 是高压增氧 T′相 R_2CuO_4 结构共有的现象。

结合图 2、图 3 可以看出,高压增氧 T′相低温磁性行为(T_L)发生的起始温度相互接近,与化合物中的稀土元素关系不大,也就是说,不同稀土离子在磁矩和半径上差别很大,但是 T_L 发生温度接近,因此低温弱铁磁性 T_L 的产生与稀土离子半径大小以及稀土离子本身磁矩无直接关系。这个磁性行为是由于增氧后出现的,是高压增氧 T′相 214 结构共同的本征行为。我们认为氧的掺入,在 CuO_2 面上带入了空穴,使原本处于反铁磁有序状态的 Cu^{2+} 磁矩,在 CuO_2 面上局域范围内出现铁磁性团簇造成的。弱铁磁性 T_L 与 T_H 都是由 Cu^{2+} 磁矩产生的,所不同的是:T_H 产生于尺度效应带来的 T′相四方结构晶格畸变,使处于反铁磁有序的 Cu^{2+} 的自旋,由于 DM 各项异性交换作用,导致净磁矩产生;而 T_L 是高压增氧后在 T′相铜氧面上生成空穴,在反铁磁有序背景下,局域范围内生成铁磁性团簇。图 4 为铁磁性团簇产生的示意图。

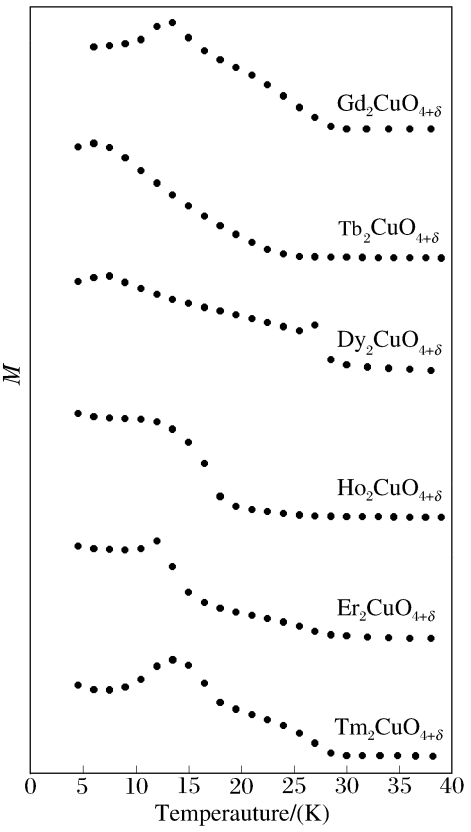
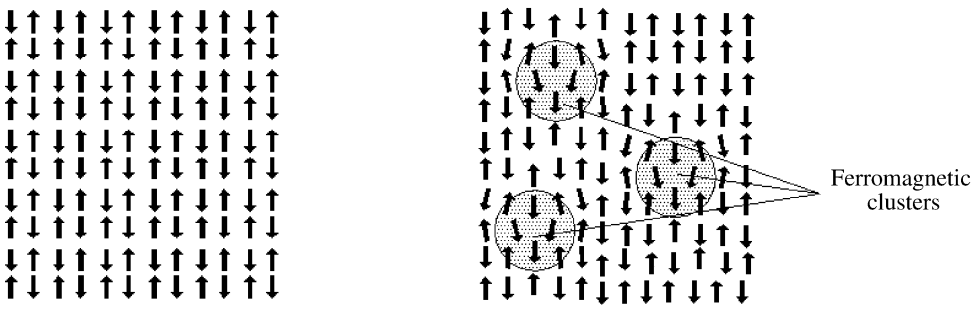


图 3 R_2CuO_4(R=Gd,Tb,Dy,Ho,Er 和 Tm)高压增氧磁化强度-温度曲线

Fig. 3 Magnetization of R_2CuO_4(R=Gd,Tb,Dy,Ho,Er,and Tm)in a field of 20 Oe



(a) Anti-ferromagnetic (b) Ferromagnetic clusters in CuO_2 planes

图 4 (a) CuO 面上 Cu^{2+} 的反铁磁有序;(b) 空穴掺杂后在 Cu^{2+} 反铁磁有序背景下形成了铁磁性团簇

Fig. 4 Model of the appearance of ferromagnetic clusters in CuO_2 planes

高压增氧后在 T′相中出现的是典型的相分离行为，在反铁磁背景下，掺入的空穴，自发的分成聚集的富空穴区，及近纯反铁磁的少空穴区，这样的分区在能量上比空穴均匀分布更有利。随着 O 的掺入，多余的空穴转移到了 CuO_2 面上，形成 O^{-1}。氧空穴 O^{-1}的自旋与其两侧的 Cu^{2+} 自旋强烈的耦合，使 Cu^{2+}磁矩由相互交替排列反铁磁有序状态在小区域内变为具有铁磁性质的同向排列，并引发周围磁矩变化。所以，局域空穴的引入，在 Cu^{2+}离子反铁磁有序的背景上产生局域的铁磁性团簇而表现出高压增氧后 T′相低温磁性反常行为 T_L。这一点与 La_2CuO_4 弱掺杂时的情况相似[18]。但是与 La_2CuO_4 掺杂情况不同的是，增加 $KClO_4$ 的比例，以及使用其它增氧材料，都没有在样品中观测到金属绝缘体转变的发生。空穴在铁磁性团簇内部是巡游的，但是反铁磁背景对于空穴是绝缘的。当 CuO_2 面内多余空穴增加到一个阈值后，铁磁性团簇长大，出现了绝缘－金属相变，表明多余的空穴从局域化变为退局域化状态。但是在高压增氧 T′相 R_2CuO_4 中没有观测到因铁磁性团簇长大、相互交织而出现绝缘－金属相变。我们推测可能的原因是：T′相没有与铜氧面上 Cu^{2+}配位的顶角氧。没有顶角氧的 T′相，铜氧面上只能在局域范围产生浓度较小的空穴。铁磁性团簇彼此之间相互独立，不能交联在一起、形成网络，使空穴不能在整个晶体内部自由巡游，所以 T′相高压增氧后没有出现金属绝缘体转变。我们认为顶角氧在空穴掺杂中对超导的出现起重要的作用。高温下，空穴在团簇内部是巡游的，因而在测量时并未发现磁性 T_L。而空穴的热运动能与温度成正比，当温度降低至 28 K 附近时，伴随掺入空穴有效自旋自由度的冻结，这个冻结叠加在由于尺度效应而产生的弱铁磁的背景上。此时，巡游空穴的热运动动能不足以克服团簇间的势垒，因而不再发生迁移，空穴的局域化造成了低温下弱铁磁现象的出现。我们还做了高压增氧 R_2CuO_4 中稀土离子 Ca 替代实验，场冷模式下磁化率曲线表明，样品依然存在低温弱铁磁现象，与 Ca 替代之前样品的磁化率曲线形状与转变温度一致；同时电阻温度曲线显示，样品为绝缘体，符合弱铁磁与超导不能共存的观点[12]。我们认为，在 T′相 R_2CuO_4 结构中，不可能通过空穴掺杂导致超导电性的发生。

Tadashi 等人在 5 GPa 高压增氧的 Tm-Cu-O 样品中发现 30 K 低温磁性行为[19]，他们认为这种磁性行为是由于样品形成 $I2/a$ 结构，磁性行为是由于 Cu^{2+}离子磁矩造成的。而 Bordet 等结果显示[3]，Tm_2CuO_4 只能在 9 GPa 高压下合成，我们认为，他们所合成的 Tm-Cu-O 应该是 T′相和其他相的混合结构。这与我们发现的稀土离子低温磁性行为 T_L 一致，可以用前面模型中解释。

图 3 中更低温度的磁化率转变峰，发生在 5～17 K 之间，产生原因目前还不清楚，出现的温度与稀土元素有关，因此这与稀土离子本身带有的磁性有关。而发生的温度又明显高于稀土离子在低温下的反铁磁有序温度，所以应该是由于带有磁矩的稀土离子与 Cu^{2+}离子磁矩相互作用的结果，与 Tadashi 等人所提到的由于在 Cu^{2+}离子低温下反铁磁有序形成的磁场中，Tm^{3+}离子的磁性得到加强的提法一致，具体的成因还需要进一步的研究。

4　结　论

高压增氧处理使所有的 T′相 R_2CuO_4 稀土化合物出现一个新的共有的低温弱铁磁性行为，发生温度在 28 K 附近。低温弱铁磁性行为是由于 214 化合物结构特征所决定的内在行为，与稀土离子无关。是由于掺杂到 CuO_2 面上的微量空穴，使处于反铁磁有序的 CuO_2 面上的铜自旋形成了铁磁性的团簇造成的。这个过程与由尺度效应在 T′相中形成的弱铁磁性源于两个完全不同的物理机制，但是能相互影响而增强。高压增氧 R_2CuO_4 中稀土离子 Ca 的替代实验表明，T′相 R_2CuO_4 结构中，很难通过空穴掺杂实现超导。

References：

[1] Oseroff S B, Rao D, Wright F, et al. Complex Magnetic Properties of the Rare-Earth Copper Oxides, R_2CuO_4, Obserced via Measurements of the dc and ac Magnetization, EPR, Microwave Magnetoabsorption, and Specific Heat [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 1934－1948.

[2] Laguna M L, Sanjuán M L, Butera A, et al. Raman Study of T′-Phase Distortion in R_2CuO_4 Compounds (R＝Nd, Sm, Eu, Gd) [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 7565－7569.

[3] Bordet P, Capponi J J, Chaillout C, et al. High Pressure Synthesis and Structure Study for R_2CuO_4 Compounds with R＝Y, Tb, Ho, Er, Tm [J]. Physica C, 1991, 193: 178－188.

[4] Thompson B, Cheong S W, Brown S E, et al. Magnetic Properties of Gd_2CuO_4 Crystals [J]. Phys Rev B, 1989, 39: 6660－6666.
[5] Xiao G, Cieplak M Z, Chien C L. Systematic Study of $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$): Structure, Superconductivity, Resistivity, and Magnetic Properties [J]. Phys Rev B, 1989, 40: 4538－4549.
[6] Shen R C, Tyan T Q, Meem T H, et al. Ionic-Size Effects on the Magnetism of T′-$(R_{1-x}Y_x)_2CuO_4$ (R=Pr, Nd, Sm, and Eu) [J]. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 1839－1843.
[7] Adelmann P, Ahrens R, Czjzek G, et al. Structure and Rare-Earth Magnetism in $(Nd_{1-x}Gd_x)_2CuO_4$ [J]. Phys Rev B, 1992, 46: 3619－3630.
[8] Luo H M, Hsu Y Y, Lin B N, et al. Correlation between Weak Ferromagnetism and Crystal Symmetry in Gd_2CuO_4-Type Cuprates [J]. Phys Rev B, 1999, 60 (18): 13119－13124.
[9] Meen T H. Structural and Magnetic Properties of $(R_{1-x}Y_x)_{(1.85)}Ce_{0.15}CuO_4$ (R=Pr, Nd, Sm and Eu) [J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39(6A): 3366－3370.
[10] Luo H M, Ding S Y, Hsu Y Y, et al. Weak Ferromagnetism in Distorted T′-Phase Cuprates [J]. Physica C, 2001, 351(2): 91－96.
[11] Tovar M, Obradors X, Perez F, et al. Weak Ferromagnetism and Spin-Glass-Like Behavior in the Rare-Earth Cuprates R_2CuO_4 (R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y) [J]. Phys Rev B, 1992, 45: 4729－4737.
[12] Schultz T, Smith R, Fondado A, et al. Relationship between Weak Ferromagnetism, Superconductivity, and Lattice Parameter in the $A_{2-x-y}B_xCe_yCuO_4$ (A, B=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y) [J]. Appl Phys, 1994, 75(10): 6723－6725.
[13] Zhu W J, Yao Y S, Zhou X J, et al. Superconductivity at 30 K in the Nd_2CuO_4-Type Cuprate $Tm_{1.83}Ca_{0.17}CuO_4$ [J]. Physica C, 1994, 230: 385－388.
[14] Zhigadlo N D, Kimoto K, Isobe M, et al. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a New Cuprate $(Nd,Ce)_{2+x}CaCu(2)O_{6+y}$ [J]. J Solid State Chem, 2003, 170(1): 24－29.
[15] Xiong Y F, Jin D, Chen Z J, et al. Common Low-Temperature Magnetic Anomalies in Oxygen-Doped Heavy Rare-Earth Cuprates R_2CuO_4 (R=Tb, Dy, Ho, and Tm) [J]. Physica C, 2000, 341－348: 553－554.
[16] Müller-Buschbaum H, Wollschlager W. Zur Kristallstruktur von Nd_2CuO_4 [J]. Z Anorg Allg Chem, 1975, 414: 76－80.
[17] Xiong Y F, Yao Y S, Jin D, et al. Magnetic Properties and Weak Ferromagnetism of $Eu_2CuO_{4+\delta}$ [J]. Physica C, 1997, 282－287: 1325－1326.
[18] Zakharor A A, Nikonov A A, Parfionov O E. Phase Separation and Weak Ferromagnetism in Lightly-Oxygen-Doped La_2CaO_{4+x} Single Crystals in Low Magnetic Fields [J]. Phys Rev B, 1998, 57: 3233－3236.
[19] Tadashi T, Seiji A, Makoto I, et al. New Magnetic Phases in the R-Cu-O (R=Tm and Y) Systems [J]. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 615－619.

Magnetic Behavior of Oxygen-Doped T′-R_2CuO_4 (R=Nd～Tm) at Low Temperature

WU Yun-Long[1], XIONG Yu-Feng[1], DAI Wen[1]
LI Ke-Qiang[2], YAO Yu-Shu[2], JIN Duo[2]
(1. *Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
2. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)

Abstract: The weak ferromagnetic behavior arises from the size effects, which gives rise to the distortion of the T′-R_2CuO_4 structure. In this paper, we study magnetic properties on rare-earth cuprates, R_2CuO_4 (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm), synthesized under high oxygen pressure (6 GPa) at elevated-temperature. The magnetic susceptibility measurements show a new weak-magnetic component near a characteristic temperature of 28 K. Appearances of the low temperature weak-magnetism are independent of the rare-earth components and are a common behavior of all oxygen-doped T′-R_2CuO_4 cuprates. We argue that (1) the weak ferromagnetic behavior occurred near 28 K couldn't be attributed to the size effects, but to the formation of ferromagnetic clusters in CuO_2 planes caused by the oxygen-doping under high pressure; (2) superconductivity and weak ferromagnetism seem to be exclusive in T′-R_2CuO_4 compounds, i. e., the ferromagnetic clusters in CuO_2 planes seems to be incompatible with superconductivity in these system.

Key words: high temperature superconductor; R_2CuO_4; weak ferromagnetism; high-pressure synthesis