

## Особенности зарядового распределения в решетке $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин, А.В. Давыдов\*, Ю.А. Кумзеров\*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 декабря 1996 г.)

Соединения  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R — редкоземельный металл (РЗМ) или иттрий) со структурой перовскита являются сверхпроводниками с температурой перехода  $T_c \sim 90$  К [1]. Исключение составляет соединение  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , причем аномальное поведение последнего связывается либо с четырехвалентностью Pr, либо с антиструктурным замещением  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  [2]. Несмотря на большое число исследований, эта проблема остается нерешенной.

Выбор между указанными выше моделями может быть сделан на основе данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{155}\text{Eu}$  ( $^{155}\text{Gd}$ ), полученных нами для твердых растворов  $\text{R}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R = Tm, Y, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd,  $x < 10^{-3}$ ) [3], и данных абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{155}\text{Gd}$ , полученных для соединения  $\text{Gd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [4] и для примесных атомов гадолиния в узлах Pr орторомбической решетки  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [5]. Мессбауэровские спектры перечисленных керамик отвечают ионам  $\text{Gd}^{3+}$  в узлах РЗМ и в области температур выше температуры антиферромагнитного упорядочения подрешетки РЗМ, спектры представляют собой квадрупольные дублеты с расщеплением

$$W = (1/2)|eQV_{zz}|(1 - \gamma)(1 + \eta^2/3)^{1/2},$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра  $^{155}\text{Gd}$  в основном состоянии ( $Q = 1.59b$  [4]),  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП), создаваемого ионами кристаллической решетки на ядре  $^{155}\text{Gd}$ ,  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  — компоненты диагонализированного тензора кристаллического ГЭП,  $\gamma$  — коэффициент Штернхеймера для иона  $\text{Gd}^{3+}$ .

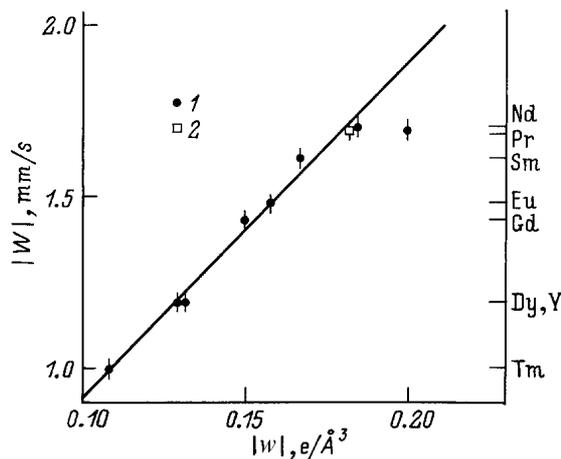
Расчет тензора кристаллического ГЭП может быть проведен в приближении точечных зарядов, если известны постоянные решетки ( $a, b, c$ ) и координаты атомных плоскостей в элементарной ячейке ( $z(\text{Ba}), z(\text{Cu}2), z(\text{O}1), z(\text{O}2, \text{O}3)$ ). Для соединений  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R = Tm, Y, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd) с орторомбической структурой такие данные приведены в [6], тогда как для орторомбического  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  известны только постоянные решетки [5]. Для определения координат атомов в орторомбической решетке  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  мы предположили, что существует линейная зависимость между вышеупомянутыми координатами атомных плоскостей и радиусом ионов  $\text{R}^{3+}$ . В пользу существования таких линейных зависимостей свидетельствует тот факт, что экстраполяция зависимостей параметров  $a, b, c$  от  $r$  к ионному радиусу  $\text{Pr}^{3+}$

( $r = 1.013 \text{ \AA}$  [7]) дает значения  $a = 3,875$ ,  $b = 3.912$ ,  $c = 11.75 \text{ \AA}$ , что находится в прекрасном согласии с данными [5]:  $a = 3.874$ ,  $b = 3.912$ ,  $c = 11.74 \text{ \AA}$ . Взятые из [6] данные по координатам атомных плоскостей мы обработали по методу наименьших квадратов и экстраполяцией прямых к ионному радиусу  $\text{Pr}^{3+}$  получили для решетки  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  значения  $z(\text{Ba}) = 0.1830$ ,  $z(\text{Cu}2) = 0.3511$ ,  $z(\text{O}1) = 0.156$  и  $z(\text{O}2, \text{O}3) = 0.371$  (ионные радиусы  $\text{R}^{3+}$  взяты из [7]). Для расчетов тензора кристаллического ГЭП мы использовали распределение зарядов по узлам решеток  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  из нашей работы [3]

$$\begin{aligned} & \text{R}^{3+}\text{Ba}_2^{2.05+}\text{Cu}(1)^{2.16+}\text{Cu}(2)^{2.15+} \\ & \text{O}(1)_2^{2.17-}\text{O}(2)_2^{2.01-}\text{O}(3)_2^{1.90-}\text{O}(4)^{1.38-}. \end{aligned} \quad (1)$$

На рисунке приведена зависимость экспериментальной величины  $|W|$  от расчетной величины  $|w|$ :  $w = V_{zz}(1 + \eta^2/3)^{1/2}$  для соединений  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R = Tm, Dy, Y, Gd, Eu, Sm, Nd). Эта зависимость описывается прямой, что и следовало ожидать для зонда  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ , для которого ГЭП создается только ионами кристаллической решетки. Из линейной зависимости выпадает только точка, отвечающая соединению  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Мы провели расчет тензора кристаллического ГЭП в узлах Pr решетки  $\text{Pr}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  для модели частичного



Зависимость экспериментальной величины квадрупольного расщепления  $|W|$  мессбауэровских спектров  $^{155}\text{Gd}$  от расчетного параметра тензора кристаллического ГЭП  $|w|$  в узлах R соединений  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . 1 — расчет по модели (1), 2 — расчет по модели (2). Используются экспериментальные данные [3–5].

взаимного замещения ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$

$$[\text{Pr}_{0.9}^{3+}\text{Ba}_{0.1}^{2.05+}] [\text{Ba}_{1.9}^{2.05+}\text{Pr}_{0.1}^{3+}] \quad (2)$$

(зарядовые состояния атомов меди и кислорода остаются неизменными). Как видно из рисунка, такой расчет позволяет получить согласие экспериментальных и расчетных данных для соединения  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Предположение о стабилизации в структуре соединения  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ионов  $\text{Pr}^{4+}$  (с соответствующим изменением зарядового состояния атомов O(4) до  $\text{O}^{2-}$ ) приводит к возрастанию  $|w|$  и к еще большему рассогласованию экспериментальных и расчетных величин для соединения  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (грант № 95-0-7.0-80).

## Список литературы

- [1] R.L. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S.A. Sunshine, G.P. Espinosa. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676 (1987).
- [2] G. Hilsher, E. Holland-Moritz, T. Holuhar, H.-D. Jostarndt, V. Nekvasil, G. Schaudt, U. Walet, G. Fillion. *Phys. Rev.* **B49**, 535 (1994).
- [3] V.F. Masterov, F.S. Nasreдин, N.P. Seregin, P.P. Seregin, M.A. Sagatov. *J. Phys. Cond. Matter.* **7**, 2345 (1995).
- [4] G. Wortmann, A. Kolodziejczyk, M. Bergold, G. Stadermann, C.T. Simmons, G. Kaind. *Hyperfine Interact* **50**, 555 (1989).
- [5] G. Wortmann, I. Felner. *Solid State Commun.* **75**, 981 (1990).
- [6] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull, E.M. Vogel. *Phys. Rev.* **B36**, 226 (1987); Y. le Page, T. Siegrist, S.A. Sunshine, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, S.M. Zahurak, J.V. Waszczak, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon, G.W. Hull, L.H. Greene. *Phys. Rev.* **B36**, 3617 (1987).
- [7] A. Ladelli, A. Palenzona. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* / Ed. K.A. Geschneidner. London (1979). V. 2. P. 1.