

05.4;12

©1994

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА НА ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ ОТ ИОННОГО РАДИУСА В СОЕДИНЕНИЯХ

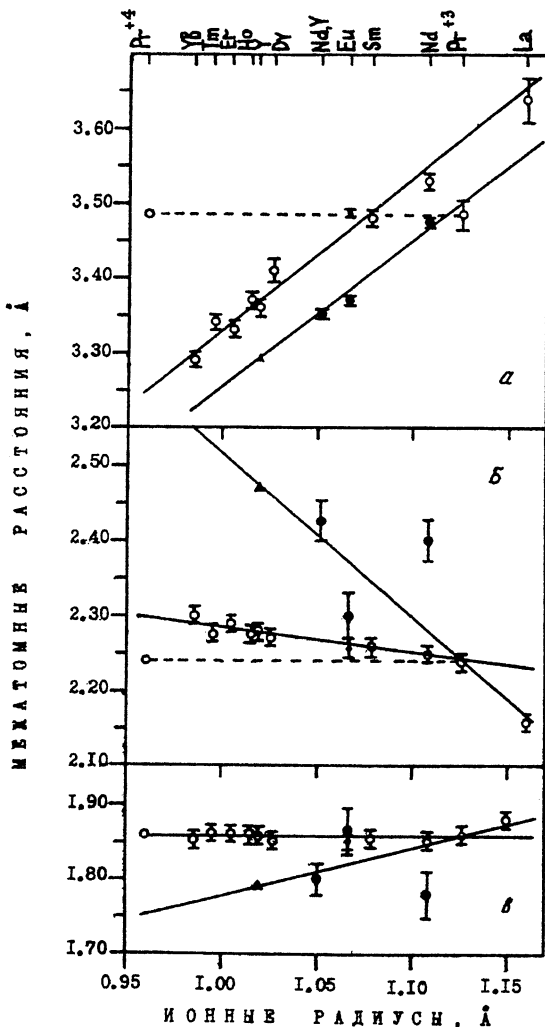


*О.А.Усов, Н.Ф.Картенко,
С.И.Голощанов, С.Г.Конников*

Анализ кристаллической структуры ВТСП материалов методами рентгеновской и нейтронной дифракции [1-10] играет важную роль в исследовании явлений сверхпроводимости. Особый интерес в настоящее время вызывает анализ эффектов изоморфных замещений атомов меди и редкоземельных (РЗ) элементов. РЗ элементы весьма чувствительны к локальной симметрии, распределению зарядов в сверхпроводящих CuO_2 слоях [1], и частично контролируют концентрацию свободных носителей [9].

Целью данной работы является анализ структурных параметров, полученных методами рентгеновской дифракции [7-10] для соединений $R\text{Ba}_2(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Nd}$). Ранее в работе [10] описаны особенности технологии получения монокристаллов соединений $R\text{Ba}_2(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}_{7-\delta}$, методика измерений критической температуры образцов с использованием модулированного магнитным полем микроволнового поглощения в слабых магнитных полях и методика рентгеноструктурных исследований [10]. Оценка концентрации свободных носителей заряда в исследованных образцах была сделана методом сумм валентных усилий [9,10]. Полученные результаты занесены в базу данных "Inorganic Crystal Structure Database" (ICSD) под номерами: CSD=300 218, 400 095 и 400 096 [7,8].

Главная особенность исследованных образцов в том, что из-за большого содержания Al критическая температура образцов низка (≈ 10 K), т. е. концентрация носителей заряда в слоях CuO_2 на порядок меньше, чем у аналогичных по составу высокотемпературных сверхпроводников при том же содержании кислорода [9,10]. На рисунке, а приведены две линейные зависимости межатомных расстояний $\text{Cu}(2)-\text{Cu}(2)$ от ионного радиуса: верхняя — для ВТСП материалов $R\text{Ba}_2\text{CuO}_{7-\delta}$ ($R=\text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Nd}$,



Зависимость межатомных расстояний от ионного радиуса редкоземельного элемента в соединениях 1:2:3. (а) Cu(2)-Cu(2), (б) Cu(2)-O(1), (в) Cu(1)-O(1). о — данные [1], • — [7-9], · — [5], ▲ — [4], погрешность в [4] не превышает 0.003 Å.

La) ($\delta = 0$) по данным [1-5], нижняя — для материалов с низкой критической температурой, обусловленной либо низким содержанием кислорода [4], либо присутствием Al в соединении $R\text{Ba}_2(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Nd}$) [9,10]. Положение линий чувствительно к концентрации свободных носителей CuO_2 слоев и коррелирует с величиной критической тем-

пературы этих материалов [13]. Точность измерений этого расстояния методами рентгеновской и нейтронной дифракции приблизительно одинакова и достаточно высока ($\approx 0.005\text{\AA}$). Это межатомное расстояние обычно используется для оценки валентности РЗ элементов в соединениях 1:2:3 [1]. Предположение, сделанное в работе [1] о том, что валентность Рг равна +3.4 (при $\delta = 0$), представляется мало обоснованным, т.к. для материалов с различной критической температурой линейные зависимости разные (см. рисунок, а). Элементы Y, Eu, Nd в соединениях 1:2:3 с низкой критической температурой имеют валентность +3, следовательно, валентность Рг такая же, несмотря на высокое ($\delta = 0$) содержание кислорода. Празеодим является предельным в ряду РЗ элементов, начиная с которого перестает работать неизвестный пока механизм образования свободных носителей заряда в плоскостях CuO_2 , что отчетливо видно на рисунке, б, в. При появлении свободных носителей заряда в плоскостях CuO_2 межатомное расстояние $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$ у всех без исключения соединений 1:2:3 становится постоянным и равным $\approx 1.856(5)\text{\AA}$, а у изоляторов и материалов с низкой критической температурой характер зависимости длины связи $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$ от ионного радиуса аналогичен зависимости для связи $\text{Cu}(2)\text{--Cu}(2)$. Эти особенности зависимостей длин связей от ионного радиуса для соединений 1:2:3 нами обнаружены впервые. Свободные носители увеличивают межатомное расстояние $\text{Cu}(2)\text{--Cu}(2)$ на $\approx 0.10\text{\AA}$, при этом в слое CuO_2 расположение атомов кислорода и меди в одной плоскости заметно искажается *break* (“гофрировка” * плоскости) за счет смещений атомов вдоль оси “с”. “Гофрировка” плоскости BaO , наоборот, уменьшается. Эти эффекты обсуждаются в работе [10].

Структурные исследования выполнены для соединений 1:2:3 с широким интервалом критических температур от 0 до 92 К. На рисунке, а показаны две зависимости, характерные для соединений с предельными критическими температурами: $T_c > 90$ и $T_c < 15$ К. При промежуточных концентрациях носителей аналогичные зависимости, по-видимому, располагаются между ними. Так как соединений Рг 1:2:3 с величиной межатомного расстояния $\text{Cu}(2)\text{--Cu}(2)$, соответствующего верхней зависимости ($> 3.5\text{\AA}$), не обнаружено, то свободных носителей в этих соединениях нет, и валентность Рг, как и других РЗ элементов, равна +3.0(1) (см. рисунок, а). Вывод авторов работы [1] об особой валентности атомов Рг основан на том, что существует единственная ли-

* В английской терминологии “puckering” [1].

нейная зависимость, характерная для материалов с высокой критической температурой. В действительности для материалов с низкой критической температурой и изоляторов она иная. Отсутствие свободных носителей и сверхпроводимости в соединениях $Rg\ 1:2:3$ следует искать в сильной $Rg4f-O2p$ гибридизации и особенностях электронной плотности состояний соединений $Rg\ 1:2:3$ в окрестности уровня Ферми [1,14].

Таким образом, в результате анализа дифракционных данных удалось показать:

1. Линейная зависимость межатомных расстояний от ионного радиуса РЗ элемента для соединений 1:2:3 чувствительна к концентрации свободных носителей в плоскостях CuO_2 .

2. Валентность Rg , как и всех РЗ элементов в соединениях 1:2:3, составляет +3, с погрешностью меньше 0.1.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам лабораторий А.Г.Забродского, С.Г.Конникова и М.П.Петрова ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН за обсуждение работы, а также А.С.Колосовой за помощь в проведении экспериментов и оформлении статьи.

Работа выполнена в рамках проекта 803 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

Список литературы

- [1] *Guillaume M., Allenspach P., Mesot J., Roessli B., Staub U., Fischer P., Furrer A.* // *Z. Phys.* 1993. V. B90. N 1. P. 11-17.
- [2] *Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P., Nowicki L.J., Crabtree G.W., Claus H., Kwok W.K.* // *Phys.Rev.* 1990. V. B41. N 2. P. 1863-1877.
- [3] *Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marezio M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck W.F., Rupp L.W.* // *Physica.* 1990. V. C165. N 2. P. 419-433.
- [4] *Beyers R., Shaw T.M.* // *Solid State Phys.* 1989. V 42. P. 135-211.
- [5] *Asano H., Takita K., Katoh H., Akinaga A., Ishigaki T., Nishino M., Masuda K.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 5. P. 1410-1412.
- [6] *Miceli P.F., Tarascon J.M., Greene L.H., Barbour B., Giroud M., Neuman D.A., Rhyne J.J., Schneemayer L.F., Waszczak L.W.* // *Phys. Rev.* 1988. V. B38. N 8. P. 9209-9215.
- [7] *Usov O.A., Kartenko N.F., Rozhdestvenskaya I.V., Saposhnikova L.S., Veinger A.I., Goloschapov S.I.* // *Zeit. Krist.* 1993. V. 205. Pt II. P. 285-286.
- [8] *Usov O.A., Kartenko N.F., Rozhdestvenskaya I.V., Konnikov S.G., Veinger A.I., Goloschapov S.I., Nosov Yu.G., Osipov V.N.* // *Zeit. Krist.* 1994. To be published.
- [9] *Усов О.А., Картенко Н.Ф., Конников С.И., Голощанов С.И., Носов С.И., Осипов В.Н.* // *Письма в ЖТФ.* 1993. Т. 19. В. 18. С. 10-15.
- [10] *Усов О.А., Картенко Н.Ф., Конников С.И., Голощанов С.И., Носов С.И., Осипов В.Н.* // *ФТТ.* 1994. В печати.

- [11] *Usou O.A., Kuzmin A.M., Rozhdestvenskaya I.V., Fundamenskii V.S.*
// Abstr. VI Eur. Crystallogr. Meet. (ECM-6). Spain, Barcelona, 1980.
P. 150.
- [12] *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. N 3. P. 751-768.
- [13] *Tokura Y., Torrance I.B., Huang T.C., Nazzari A.I.* // Phys. Rev. 1988.
V. B38. N 7. P. 7156-7159.
- [14] *Soderholm L., Loong C.K., Goodman G.L., Dabrowski B.D.* // Phys.
Rev. 1991. V. B43. N 7. P. 7123-7132.

Физико-технический
институт им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
12 ноября 1993 г.
