Физика низких температур, 1995, т. 21, № 8, с. 805–809 УДК 538.945

Анализ распределения зарядовых состояний атомов в высокотемпературных сверхпроводниках $RBa_2Cu_3O_x$

В. Е. Гусаков

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17
E-mail: ifttpanb%iftt.basnet.minsk.by@demos.su

Статья поступила в редакцию 12 декабря 1994 г., после переработки 21 марта 1995 г.

На основании сопоставления теоретически рассчитанного тензора градиента электрического поля с имеющимися экспериментальными данными определено распределение зарядовых состояний всех атомов в элементарной ячейке $RBa_2Cu_3O_x$ (x = 6, 7) (R = Yb, Er, Ho, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr). Проанализировано изменение зарядовых состояний атомов в зависимости от ионного радиуса.

На підставі зіставлення теоретично розрахованого тензора градієнта електричного поля з наявними експериментальними даними визначено розподіл зарядових станів усіх атомів в елементарній комірці $RBa_2Cu_3O_x$ (x = 6, 7) (R = Yb, Er, Ho, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr). Проаналізовано зміну зарядових станів атомів в залежності від іонного радіуса.

Введение

Выяснение зарядового состояния атомов, реализуемого в высокотемпературных сверхпроводниках, а также изучение изменения зарядовых состояний при варьировании состава имеет фундаментальное значение для анализа механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Так, в изоструктурном ряде соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = Yb, Er, Ho, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr) сверхпроводящими являются все соединения, кроме $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. В настоящее время рассматриваются два механизма, приводящие к подавлению сверхпроводимости: валентный и обменный [1]. Валентный механизм подавления сверхпроводимости предполагает, что атом празеодима находится в зарядовом состоянии Pr^{+4}, обменный — в Pr^{+3}, а подавление сверхпроводимости связано со значительной гибридизацией $4f$-электронов Pr с валентными электронами Cu-плоскостей. Наличие ряда неэквивалентных положений для атомов меди и кислорода в элементарной ячейке соединений $RBa_2Cu_3O_x$ приводит к тому, что экспериментальные исследования методами химического анализа, методом Оже-спектроскопии, электронной спектроскопии не дают однозначного, а в ряде случаев приводят к противоречивым выводам об электронных конфигурациях данных атомов. Например, в [2] рассматривались восемь возможных ионных моделей $YBa_2Cu_3O_7$. Кроме того, в ВТСП соединениях могут реализоваться «необычные» электронные состояния атомов [3].

Детальная информация о распределении зарядовых состояний атомов в элементарной ячейке ВТСП может быть получена на основании анализа тензора градиента электрического поля (ГЭП) и параметра асимметрии тензора ГЭП, определяемых экспериментальными методами ядерного квадрупольного и магнитного резонансов.

В настоящей работе выполнен анализ распределения зарядовых состояний всех атомов, входящих в элементарную ячейку $RBa_2Cu_3O_x$ (x = 6, 7) на основании расчета тензора ГЭП и сопоставления рассчитанных значений с имеющимися экспериментальными результатами.

Метод расчета

Представим тензор ГЭП на ядре данного атома в виде суммы двух составляющих, а именно тензора ГЭП, создаваемого эффективными зарядами Z^* всех атомов, и ГЭП, создаваемый электронами, локализованными на атомных орбиталях (АО) данного атома. Вклад, обусловленный эффективными зарядами Z^*, будем рассчитывать, используя решеточные суммы. В этом случае главные компоненты тензора ГЭП можно представить в следующей форме [4]:

$$
\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i^2} \equiv \Phi_{ii}^{\mathrm{lat}} = \sum_m^N Z_m^* \left\{ -\frac{\pi}{v_c G^2} \sum_{g \neq 0} g_{x_i}^2 \exp\left(i g r_m\right) \frac{\exp\left(-g^2/4G^2\right)}{g^2/4G^2} + \right.
$$

$$
+ \sum_{\mathbf{l} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{l} - \mathbf{r}_m|} \left\{ \left[\frac{3(l_{x_i} - x_i)^2}{|\mathbf{l} - \mathbf{r}_m|} - 1 \right] \frac{\operatorname{erfc}\left(G|\mathbf{l} - \mathbf{r}_m|\right)}{|\mathbf{l} - \mathbf{r}_m|} + \right.
$$

$$
\left. + \left[\frac{3(l_{x_i} - x_i)^2}{|\mathbf{l} - \mathbf{r}_m|} + 2G^2 (l_{x_i} - x_i)^2 - 1 \right] \frac{2G}{\pi^{1/2}} \exp\left(-G^2 |\mathbf{l} - \mathbf{r}_m|^2\right) \right\} -
$$

$$
\left. - \frac{1}{r_m^2} \left[\left(3\frac{x_i^2}{r_m^2} - 1 \right) \frac{\operatorname{erf}(G r_m)}{r_m} + \left(1 - 3\frac{x_i^2}{r_m^2} - 2G^2 x_i^2 \right) \frac{2G}{\pi^{1/2}} \exp\left(-G^2 |\mathbf{l} - \mathbf{r}_m|^2\right) \right] \right\}, \qquad (1)
$$

где N — число атомов в базисе решетки; Z_m^* — эффективный заряд m-го базисного атома: g — вектор обратной решетки; v_c — объем элементарной ячейки; G — безразмерный параметр, определяющий сходимость сумм; $\mathbf{r}_m = \mathbf{r} - \mathbf{a}_m$, $\mathbf{a}_m$ — вектор m-го атома в базисе; $\mathbf{l}$ — вектор решетки Браве, $\mathbf{l} \neq 0$ для $\mathbf{a}_m = 0$. Отметим, что (1) описывает тензор без учета заряда в начале системы координат. Среднее значение вклада данной АО записывается в виде

$$
\langle \Phi_{ij} \rangle = \int_V \Psi^*(r)\, \hat{\Phi}_{ij}\, \Psi(r) dV . \qquad (2)
$$

Представляя волновую функцию атомной орбитали в форме

$$
\Psi_{n,lm} = R_n(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi) , \qquad (3)
$$

получаем следующее выражение для тензора ГЭП:

$$
\langle \Phi_{xx} \rangle = \langle \Phi_{yy} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \Phi_{zz} \rangle =
$$

$$
= \frac{q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left[\frac{l(l+1) - 3m^2}{(2l+3)(2l-1)} \right], \qquad (4)
$$

где

$$
\langle 1/r^3 \rangle = \int R_n^* r^{-3} R_n r^2 dr \ ;
$$

Y_{lm} — сферические функции. Конкретные расчеты выполнялись с R_n в форме Слэтера—Зинера. При анализе тензора ГЭП в системе $RBa_2Cu_3O_x$ ($x = 6, 7$) необходимо учитывать вклад избыточного положительного заряда (дырки), распределенного на p-орбиталях атомов кислорода и d-орбиталях атомов меди. В этом случае выражение (4) может быть представлено в виде

$$
\langle \Phi_{ii}^{\mathrm{val}} \rangle_{p(d)} = \frac{|e|}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \langle 1/r^3 \rangle_{p(d)}\, \alpha_{x_i, p(d)} N_{p(d)} , \qquad (5)
$$

где $\alpha_{z,p} = (4/5)p_0$; $\alpha_{z,d} = (4/7)p_0$:

$$
N_p = \left[(1/2)n(p_x) + (1/2)n(p_y) - n(p_z) \right] ;
$$

$$
N_d = \left[n(d_{xy}) - (1/2)n(d_{yz}) - n(d_{z^2}) - \right.
$$

$$
\left. - (1/2)n(d_{zx}) + n(d_{x^2-y^2}) \right] ;
$$

p_0 — избыточный положительный заряд, локализованный на данной орбитали; $n(p_x)$ — часть p_0, локализованная на p_x-орбитали. В нашем случае для атомов кислорода и меди $p_0 = Z^* + 2$ и $p_0 = Z^* - 1$ соответственно. Коэффициент $N_{p(d)}$ характеризует симметрию распределения заряда на данной АО. Для сферически симметричного распределения $N_{p(d)} = 0$ и тензор ГЭП определяется только решеточной составляющей. Полное значение главных компонент тензора ГЭП записывается как

$$
\Phi_{ii} = \left(1 - \gamma\right) \Phi_{ii}^{\mathrm{lat}} + \left(1 - R\right) \Phi_{ii}^{\mathrm{val}} , \qquad (6)
$$

где γ и R — факторы Штернхаймера, учитывающие влияние внутренних электронных оболочек.

Анализ распределения зарядовых состояний в $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ проведем следующим образом. Для функции ошибок S запишем выражение

$$
S = \sum_{k=1}^N \left(\eta_k^{\mathrm{theor}} - \eta_k^{\mathrm{exp}} \right)^2 + W_0 \sum_{k=1}^N \left(\Phi_{zz,k}^{\mathrm{theor}} - \Phi_{zz,k}^{\mathrm{exp}} \right)^2 , \qquad (7)
$$

где $\eta = |(\Phi_{xx} - \Phi_{yy})/\Phi_{zz}|$ — параметр асимметрии тензора ГЭП; $|\Phi_{zz}| > |\Phi_{yy}| > |\Phi_{xx}|$; W_0 — весовой множитель. Обратим внимание на то, что $\Phi_{zz,k}^{\mathrm{exp}}$ определяется с точностью до знака. Как сле-

Таблица 1

Распределение зарядовых состояний атомов в соединениях $RBa_2Cu_3O_x$

Атом	$YBa_2Cu_3O_7$		$YBa_2Cu_3O_6$		$RBa_2Cu_3O_7$	
	Z^*	$N_{p(d)}$	Z^*	$N_{p(d)}$	dZ^*/dr	dN/dr
Cu(1)	+1,46	0,1	+0,81	0,06	1,74	3,15
Cu(2)	+2,00	−0,46	+2,00	−0,06	0,85	−3,08
O(2)	−2,01	—	−2,00	—	−0,17	—
O(3)	−2,16	—	−2,00	—	1,02	—
O(1)	−1,74	−1,00	—	—	−0,39	1,56
O(4)	−0,67	+0,73	−2,07	0,39	1,0	0,8
Ba	+1,45	—	+2,08	—	−3,16	—
Y	+3,05	—	+3,18	—	−0,13	—

Примечание: Z^* — в единицах e; r — в Å; O(4) — апикальный атом кислорода; абсолютная точность определения $Z^* \sim 10\%$

дует из (5), функция S является функцией эффективных зарядов Z^* и коэффициентов симметрии $N_{p(d)}$. Минимизируя S по всем Z^* и $N_{p(d)}$, можно определить наиболее достоверное распределение зарядовых состояний, описывающее экспериментально наблюдаемые параметры асимметрии и главные компоненты тензора ГЭП.

В табл. 1 представлены результаты определения эффективных зарядов и коэффициентов $N_{p(d)}$ для системы $YBa_2Cu_3O_x$ ($x = 6, 7$), полученные после минимизации S. Структурные данные, экспериментальные значения параметра асимметрии и главных компонент тензора ГЭП для $YBa_2Cu_3O_x$ ($x = 6, 7$) были взяты из работ [5–8]. В качестве начального распределения зарядовых состояний использовались ионные модели, рассмотренные в [2]. Минимизация S проводилась методом Паулла по коэффициентам $N_{p(d)}$ атомов Cu(1), Cu(2), O(1), O(4) и эффективным зарядам всех атомов, входящих в элементарную ячейку $RBa_2Cu_3O_x$.

Основные результаты и их обсуждение

Проанализируем представленное в табл. 1 распределение зарядовых состояний. Прежде всего отметим, что ни одно из распределений зарядовых состояний, предложенных в [2], не описывает параметр асимметрии и главные компоненты тензора ГЭП. Для всех моделей было получено $S_0 >> S$, где S_0 — значение функции ошибок до минимизации. Распределение зарядовых состояний, предложенное в [9,10], приводит к локальному минимуму функции ошибок S. Допуская правильное описание параметра асимметрии на атомах Cu(1), Cu(2) и главных компонент тензора ГЭП на Cu(2), распределение [9,10] дает неверные значения компонент тензора на атомах Cu(1).

Зарядовое состояние атома меди в положении Cu(1) соответствует частично заполненной d-оболочке. При переходе к соединению с $x = 6$ эффективный заряд уменьшается — d-оболочка полностью заполняется ($3d^{10}$). Следовательно, при уменьшении кислородного индекса (росте δ) должен наблюдаться рост концентрации одновалентной меди. Такая зависимость наблюдалась экспериментально при исследовании $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методом рентгеновской спектроскопии [11], и было показано, что концентрация одновалентной меди увеличивается при переходе к $YBa_2Cu_3O_6$. Электронная конфигурация атома меди в положении Cu(2) близка к $3d^9$ (дырка в $3d^{10}$-оболочке). При переходе от $YBa_2Cu_3O_7$ к $YBa_2Cu_3O_6$ электронная конфигурация Cu(2) практически не изменяется.

Недавно опубликованные экспериментальные результаты по анализу распределения электронной плотности в кристаллах $YBa_2Cu_3O_7$ [12] показали, что уровни равной электронной плотности распределены симметрично в окрестности атома Cu(1) и вытянуты вдоль кристаллографической оси c в окрестности атома Cu(2). Рассчитанное заполнение орбиталей $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} полностью согласуется с экспериментальными результатами [12]. Действительно, коэффициент заполнения АО N_d(Cu(1)) близок к нулю, что указывает на симметричное заполнение орбиталей $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}. Величина N_d(Cu(2)) отрицательна, следовательно дырка локализована преимущественно на АО d_{z^2}. Причем дырка распределена следующим образом: $n_{d_{x^2-y^2}} = 0{,}265$; $n_{d_{z^2}} = 0{,}735$, т.е. уровни равной электронной плотности должны быть вытянуты вдоль кристаллографической оси c. При переходе от $YBa_2Cu_3O_7$ к $YBa_2Cu_3O_6$ происходит изменение заполнения орбиталей $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}; так, $n_{d_{x^2-y^2}} \approx n_{d_{z^2}} \approx 0{,}5$.

Зарядовые состояния атомов кислорода в положениях O(2), O(3), O(1) близки к своим обычным значениям O^{-2} и практически не изменяются с переходом от $x = 7$ к $x = 6$. В соединении $YBa_2Cu_3O_7$ величина и знак коэффициента N_p для атома O(1) указывает на существенную роль в связывании p_x- и p_y-орбиталей.

Наиболее значительное изменение при переходе от сверхпроводящего к несверхпроводящему состоянию претерпевает зарядовое состояние атома кислорода в положении O(4). Эффективный заряд изменяется от −0,67 до −2. В соединении $YBa_2Cu_3O_7$ величина и положительный знак коэффициента N_p(O(4)) указывает на участие в переносе заряда p_x- и p_y-орбиталей, т.е. АО, лежащих в плоскости атомов бария. Причем уровни равной электронной плотности должны быть вытянуты в плоскости (*x*, *y*), что согласуется с экспериментально наблюдаемым электронным распределением [12]. Можно предположить, что в данном случае возможна частичная ковалентная связь между атомами кислорода в положении O(4) и атомами бария. На это также указывает уменьшение эффективного заряда атома Ba с +2,0 до +1,45. Отметим, что металлы подобного типа имеют тенденцию к образованию пероксидов [3]. В несверхпроводящем соединении $YBa_2Cu_3O_6$ атомы O(4) и Ba имеют зарядовые состояния O^{-2} и Ba^{+2}. Обратим внимание на то, что степень окисления бария снижается при увеличении содержания кислорода, что экспериментально наблюдалось в [13] при анализе фотоэлектронных спектров.

Перейдем к анализу распределения заряда в $RBa_2Cu_3O_7$. Расчет распределения проводился на основании экспериментальных данных [14]. В табл. 1 представлены усредненные значения скорости изменения заряда и коэффициента заполнения $N_{p(d)}$ в зависимости от ионного радиуса R_{ion}. На рис. 1 приведены экспериментально измеренный и теоретически рассчитанный сдвиг частоты квадрупольного резонанса на атоме Cu(2) [14] и квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров $RBa_2Cu_3O_7$: ^{155}Eu [10] в зависимости от ионного радиуса. Для проверки согласованности определения эффективных зарядов Z^* и коэффициентов $N_{p(d)}$ квадрупольное расщепление мессбауэровских спектров $RBa_2Cu_3O_7$: ^{155}Eu рассчитывалось с использованием Z^* и $N_{p(d)}$, полученных при анализе экспериментальных данных по сдвигу частоты квадрупольного резонанса на атоме Cu(2). Как видно из рисунка, теоретические кривые достаточно хорошо описывают наблюдаемые экспериментальные результаты, что подтверждает правильность расчета распределения зарядовых состояний атомов.

Прежде всего отметим, что с изменением ионного радиуса происходит изменение не только эффективных зарядов, но и характера распределения электронов по орбиталям. При увеличении ионного радиуса наблюдается рост эффективного заряда Cu(1) и Cu(2), что должно приводить к смещению рентгеновских спектров в сторону низких энергий. Данное смещение наблюдалось в [15], скорость

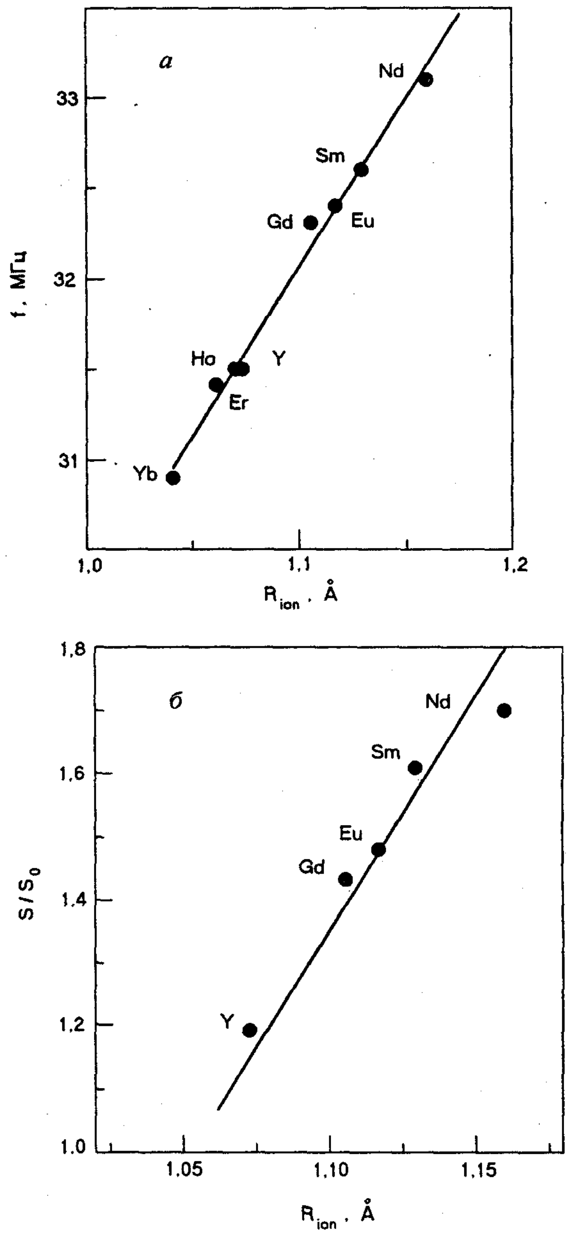

Рис. 1. Зависимость частоты ядерного квадрупольного резонанса на атомах Cu(2) (*а*) и нормированного квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров $RBa_2Cu_3O_7$: ^{155}Eu (*б*) от ионного радиуса R_{ion}. Сплошная линия — расчет, S_0 = 1 мм/с.

смещения ~ 2,4 удовлетворительно согласуется с рассчитанной скоростью изменения заряда ~ 2,6.

В элементарной ячейке $RBa_2Cu_3O_7$ можно выделить два структурных фрагмента: фрагмент цепочек Cu(1)—O(1) с ближайшими атомами Ba и 2O(4) и фрагмент плоскостей 2(Cu(2)–O(2)–O(3)). Рассчитанное изменение суммарного заряда данных фрагментов при изменении ионного радиуса близко к нулю, т.е. при изменении структуры происходит обмен зарядом между фрагментами. Причем с ростом ионного радиуса наблюдается перенос дырки от фрагмента цепочек к фрагментам плоскостей. Перенос электрона в структуру цепочек сопровождается уменьшением заряда апикального атома кислорода, что указывает на возможное увеличение ковалентности связей данного атома с атомом бария. Анализ изменения коэффициентов заполнения орбиталей показывает, что с ростом ионного радиуса заполнение АО $d_{x^2-y^2}$ уменьшается, а d_{z^2} возрастает. Принимая во внимание экспериментальный факт, что максимум T_c достигается при концентрации дырок ~ 0,2 (в расчете на один атом меди Cu(2)), можно сделать вывод, что с ростом ионного радиуса критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние должна возрастать. Данная зависимость T_c наблюдалась в [15].

Обращает на себя внимание слабая зависимость зарядового состояния R от ионного радиуса. Практически для всего ряда R (Yb, Er, Ho, Y, Gd, Eu, Sm, Nd) наблюдается зарядовое состояние R^{+3}. Экстраполируя данные в область ионного радиуса празеодима, можно было бы предположить, что зарядовое состояние атома Pr в соединении $PrBa_2Cu_3O_7$ близко к Pr^{+3}. С целью выяснения зарядового состояния атома Pr был выполнен расчет тензора ГЭП с использованием экспериментальных данных [16] для соединения $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ ($x = 0,2$). Действительно, оказалось, что зарядовое состояние атома празеодима близко к Pr^{+3} ($Z^* \approx 3,04$), причем с ростом x эффективный заряд празеодима должен незначительно уменьшаться.

Выводы

1. В сверхпроводящем соединении $RBa_2Cu_3O_7$ апикальный атом кислорода O(4) находится в зарядовом состоянии O^{-1}. Удаление атомов кислорода из позиции O(1) (переход от сверхпроводящего $RBa_2Cu_3O_7$ к несверхпроводящему $RBa_2Cu_3O_6$ соединению) приводит к существенному изменению характера связей апикального атома кислорода — переход из зарядового состояния O^{-1} в O^{-2}. Анализ характера заполнения орбиталей апикального атома кислорода и зарядового состояния атома бария показал, что в соединении $RBa_2Cu_3O_7$ возможна частичная ковалентная связь между данным атомом кислорода и атомом бария.

2. Электронная конфигурация атома Cu(1) соответствует частично заполненной d-оболочке в соединении $RBa_2Cu_3O_7$ и полностью заполненной d-оболочке (d^{10}) в соединении $RBa_2Cu_3O_6$. Атом Cu(1) находится в зарядовом состоянии $3d^{10}$. Атом Cu(2) имеет электронную конфигурацию $3d^9$ как сверхпроводящем $RBa_2Cu_3O_7$, так и в несверхпроводящем $RBa_2Cu_3O_6$ соединении.

3. Зарядовое состояние атома празеодима в соединении $PrBa_2Cu_3O_7$ близко к Pr^{+3}. Полученный результат может служить основанием для утверждения, что валентная модель разрушения сверхпроводимости, при которой атомы празеодим должны находиться в зарядовом состоянии Pr^{+4} не реализуется в соединении $PrBa_2Cu_3O_7$.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси.

1. В. А. Волошин, И. А. Сибарова, *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости*, Вып. 2 (6), 27 (1991).
2. H. Ledbetter and M. Lei, *Physica* **C166**, 483 (1990).
3. V. E. Fedorov, *Physica* **C185–189**, 705 (1991).
4. В. Е. Гусаков, *Вести АН Беларуси, Сер. Физ.* № 5–6, 8 (1992).
5. R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlog, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Ktajewski, W. F. Peck, and L. W. Rupp, *Physica* **C165**, 419 (1990).
6. C. H. Pennington, D. J. Durand, D. B. Zax, C. P. Slichter, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev.* **B37**, 7944 (1988).
7. M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, Z. Fisk, K. C. Ot and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1865 (1989).
8. K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Re* **B42**, 2051 (1990).
9. В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насрединов, Н. П. Серегин, П. П. Серегин, Ч. С. Саидов, *СФХТ* **5**, 1830 (1992).
10. П. П. Серегин, В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насрединов, Ч. С. Саидов, Е. А. Томильцев, *ФТТ* **35**, 2179 (1993).
11. J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, and Y. Xu, *Phys. Rev.* **B38**, 8893 (1988).
12. J. D. Sullivan, P. Bordet, M. Marezio, K. Takenaka, and S. Uchida, *Phys. Rev.* **B48**, 10638 (1993).
13. А. Д. Добровольский, В. В. Приседский, Е. М. Розенблат, А. К. Синельниченко, И. А. Удодов, Л. Г. Гусакова, Г. М. Молчаковская, В. П. Майборода, *Металлофизика* **11**, 124 (1989).
14. M. Itoh, K. Karamishima, M. Keogoku, and I. Aoki, *Physica* **C160**, 177 (1989).
15. B. Buchner, U. Calließ, H. D. Jostarndt, W. Schlabitz, and D. Wohlleben, *Solid State Commun.* **37**, 357 (1990).
16. W. A. Groen, D. M. de Leeuw, and G. P. J. Geelen, *Physica* **C165**, 305 (1990).

Distribution of charge states of atoms in high-T_c superconductors $RBa_2Cu_3O_x$

V. E. Gusakov

Based on the comparison between theoretical and experimental data on electric field gradient tensor, the distribution of charge states of all atoms over the unit cell of $RBa_2Cu_3O_x$ (x = 6, 7) (R = Yb, Er, Ho, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr) is determined. Variation on the charge states of atoms as a function of ionic radius is considered.