

На правах рукопису

Щ Е Р Б А

Іван Дмитрович

**РЕНТГЕНІВСЬКІ СПЕКТРИ, ЕЛЕКТРОННА БУДОВА
ТА ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТЕРНАРНИХ СПОЛУК
НА ОСНОВІ d - ТА f -МЕТАЛІВ**

Спеціальність 01.04.07. — фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук



00814197 (U)

№ 27.33

Робота виконана на кафедрі рентгенометалофізики Львівського державного університету ім. І. Франка.

Науковий консультант — академік АН України В. В. Немошкаленко.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор ШИЯНОВСЬКИЙ В. І., доктор фізико-математичних наук, професор СВЕЧКАРЬОВ І. В., доктор фізико-математичних наук, професор ПРОХОРЕНКО В. Я.

Провідна організація — Інститут проблем матеріалознавства АН України.

Захист дисертації відбудеться « 2 » 06 1993 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої Ради Д. 068. 26. 05 при Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Ломоносова 8.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Львівського державного університету.

Відгуки на автореферат у двох примірниках, засвідчені печаткою, просимо надсилати за адресою: 290005, м. Львів—5, вул. Ломоносова 8, фізичний факультет, вченому секретарю.

Автореферат р^оз^іслано « 30 » 04 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Ради Д 068. 26. 05
доктор фіз.-мат. наук, професор

НОСЕНКО А. Є.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтерметалічні сполуки на основі d- та f-перехідних металів утворюють надзвичайно широкий клас кристалічних структур, яким властива велика різноманітність координаційних многогранників найближчого оточення атомів компонент. Найбільш вдалою систематикою інтерметалічних сполук є класифікація, запропонована П. Крип'якевичем, в якій за основу взято координаційний многогранник атомів найменшого розміру. В ізоструктурних сполуках такого типу заміна атомів у першій координаційній сфері відкриває можливість локального впливу на атомні характеристики компоненти зокрема, і на властивості сполуки в цілому, що може стати предметом фундаментального дослідження фізики конденсованих систем.

Окрім цього, увага до інтерметалічних сполук рідкісноземельних елементів (РЗЕ), яка значно зросла за останній час, зумовлена ще і перспективами їх прикладного використання в різноманітних галузях техніки. В сполуках на основі рідкісноземельних елементів спостерігається цілий ряд цікавих і ще до цього часу не повністю зрозумілих явищ. Серед них слід виділити сполуки з валентно-нестабільними іонами РЗЕ (Rm_4Al_8 , Rm_2Si_2), сполуки з таким унікальним явищем, як зворотня надпровідність ($R_2Fe_3Si_5$), феромагнетики з високими температурами Кюрі (RCO_9Si_4 , $ScFe_2Si_2$), оксидні сполуки РЗЕ (гранати типу $R_3Ga_5O_{12}$), сполуки в яких реалізуються умови для виникнення p-d-резонансу (RCu_2Si_2 , $RCuSi$).

У зв'язку з встановленням адекватності тонкої структури рентгенівських спектрів з електронною будовою твердих тіл, рентгенівська емісійна спектроскопія у сукупності з рентгеноелектронною стала одним з основних фізичних методів дослідження зсної структури металів та сплавів. Значною перевагою рентгенівських спектрів над результатами, отриманими іншими методами, є можливість сепаративного вивчення компонент в бінарних та багатокомпонентних сполуках, що при співставленні в єдиній шкалі енергій дозволяє практично повністю провести ідентифікацію особливостей валентної зони.

Відкриття сполук, які характеризуються валентною нестабільністю та ініціюванням у них цілого ряду аномальних фізичних характеристик, вимагає визначення ефективної валентності на флуктуючих конфігураціях іонів РЗЕ. L_{III} -абсорбційна та фотоелект-

ронна спектроскопія остовних рівнів, дають можливість з високою точністю вирахувати валентність, а також дослідити фізику взаємодії потенціалу остовної дірки з валентними $4f$ -станами. Хід температурної залежності зарядового стану іону РЗЕ може значно розширити наші знання про формування електронної структури у високорельованих системах.

Відчутний ефект при дослідженні хімічного зв'язку в інтерметалічних сполуках може дати вивчення впливу на тонку структуру рентгенівських та месбауерських спектрів невеликих змін в координаційних многогранниках. Паралельне вивчення властивостей і динаміки зміни тонкої структури електронно-енергетичного спектру тернарних сполук на основі d - та f -перехідних металів суттєво наблизить нас до встановлення кількісного взаємозв'язку між електронною структурою та фізико-хімічними властивостями нового класу сполук.

Мета та задачі роботи. Загальною метою роботи було встановлення остовних закономірностей формування електронно-енергетичного спектра нових інтерметалічних сполук на основі d - та f -перехідних елементів, а також галієвих гранатів.

Досягнення поставленої мети вимагало залучення комплексу експериментальних (рентгенівська емісійна, абсорбційна та фотоелектронна спектроскопія, месбауерська спектроскопія) і теоретичних (кластерний метод $X\alpha$ -розсіяних хвиль та зонний метод лінійних МТ-орбіталей) методів з вирішенням наступних завдань:

-вивчення характеру хімічної взаємодії між компонентами тернарних сполук з метою встановлення взаємозв'язку електронної будови з магнітними характеристиками сполук;

-на основі отриманих експериментальних та теоретичних результатів проаналізувати роль атомів ближнього оточення в процесі формування електронно-енергетичної структури та хімічного зв'язку тернарних сполук на основі d - та f -металів, в яких атом неметалу з атомами першої координаційної сфери утворює тетрагонально-антипризматичні, тригонально-призматичні та ікосаедричні поліедри;

-встановити вплив заселеності d - та f -рівнів на формування валентної нестабільності іонів рідкісноземельного елемента в тернарних сполуках.

Наукова новизна. Результати вперше проведеного комплексного рентгеноспектрального та рентгеноелектронного дослідження тернарних інтерметалічних сполук на основі d- та f-елементів дозволили встановити основні закономірності формування електронно-енергетичного спектра валентних електронів, що значно розширює уявлення про генезис відповідних станів:

-вперше для ряду сполук зі структурою CeGa_2Al_2 методом лінійної комбінації MT-орбіталей (ЛМТО) проведено зонний розрахунок парціальних густин компонент та встановлено теоретичну форму рентгенівських емісійних смуг рідкісноземельного елемента, d-металу та кремнію;

-вперше для сполук RM_2Si_2 (M = Ni, Cu), RCuSi та RCu_4Al_8 виявлено явище p-d-резонансу та доведено визначальну роль резонансних d-станів міді (нікелю) у формуванні структури верхніх валентних p-рівнів металоїду та рідкісноземельного елемента;

-вивчено вплив 3d-перехідного елемента на формування валентної нестабільності іонів Ce та Yb і вперше показано, що в RCu_4Al_8 підгратка Ce утворює Кондо-систему, а Yb-валентні нестійкі стани з ефектом резонансу конфігурацій Yb^{2+} і Yb^{3+} ;

-вперше встановлено ряд закономірностей формування електронної структури гранатів типу $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (R = Gd, Sm, Nd);

-для сполук з ікосаедричною (RM_4Al_8), тетрагонально-анти-призматичною ($\text{R}_2\text{M}_3\text{Si}_5$ і RM_2Si_2) та тригонально-призматичною (RM_5Si_3 , RMSi , RMSi_2) координацією атомів найменшого розміру встановлено вплив ближнього оточення на структуру енергетичних спектрів.

Наукова і практична цінність результатів роботи.

Експериментальні результати отримані в даній роботі методами високоенергетичної спектроскопії і підтверджені теоретичними розрахунками, дозволили розвинути уявлення про фундаментальні закономірності формування електронно-енергетичного спектра нового класу тернарних сполук на основі d- та f-перехідних металів.

Виявлена кореляція між трансформацією електронної будови, варіаціями в координаційному оточенні атомів найменшого радіусу та фізичними характеристиками сполук складають основу цілеспрямованого пошуку матеріалів для функціональних систем та конкретизації напрямків їх практичного використання.

Розроблений тубус-спектрометр з рентгенівським координатним детектором оригінальної конструкції дає можливість одержувати спектри в широкому інтервалі температур і відкриває нові перспективи для дослідження надтонких ефектів в рентгенівських спектрах емісії та абсорбції.

Отримано нові сполуки формульного складу RCO_3Si_4 з аномально високими температурами Кюрі.

На основі аналізу результатів рентгеноспектрального та рентгеноелектронного дослідження галієвих гранатів запропоновано якісну модель формування їх валентної зони, яка є основою для коректування теоретичних розрахунків їх зонної будови.

Новий ефективний підхід до комплексного вирішення ряду питань інтерпретації рентгенівських спектрів компонент сполук на основі d- та f-металів дає можливість широкого застосування методу високоенергетичної спектроскопії для дослідження електронної будови інших класів інтерметалічних сполук.

Основні наукові положення, які виносяться на захист.

1. Основною закономірністю формування електронно-енергетичного спектра тернарних сполук на основі d- та f-елемента є локалізація в енергетичних інтервалах $I_4 + 7$ eВ та $7 + 2$ eВ відповідно 3 s- та 3p-станів кремнію з одночасним перекриттям з 4p-станами M-елемента та утворенням біля рівня Фермі квазіциліни завширшки 2 eВ. Заселеність d-станів M-елемента, максимум густини яких знаходиться у квазіциліні, домінуюче впливає на ступінь їх гібридизації;

2. Структура координаційних поліедрів ближнього оточення атомів найменшого радіуса визначає характер міжатомних взаємодій, що при переході від сполук з тетрагонально-антипризматичною до сполук з тригонально-призматичною координацією зумовлює посилення ковалентної взаємодії між атомами металу і кремнію та ініціює послаблення зв'язків Si-Si;

3. В сполуках RCu_2Si_2 , $RCuSi$ та RCu_4Al_8 d-смуга міді, формуючи свої резонансні рівні на глибині 4 - 5 eВ, повністю лежить в області локальної густини p-станів металοїду, що призводить до появи гібридизаційного p-d-резонансу, внаслідок якого рівні p-симетрії частково витісняються з області енергетичної локалізації d-зони міді. Гібридизаційний резонанс проявляється одночасно для смуг, що утворені станами p-симетрії різних компо-

мент, а ступінь дії його на структуру смуг зменшується зі збільшенням величини електровід'ємності R-елементу;

4. В сполуках формульного складу $R_{M_2}Al_3$ ефективна валентність та параметри валентної нестабільності іонів Ce і Yb, які задаються f-елекtrонами, визначаються електронною будовою M-елементу. При M=Cu підґратка Ce утворює Кондо-систему, а Yb формує валентно-честабільні стани з ефектом резонансу конфігурацій Yb^{2+} і Yb^{3+} . Заміна Cu \rightarrow Fe, Cr ініціює збільшення валентності Ce і Yb;

5. В кристалах $R_3Ga_5O_{12}$ зі структурою гранату заселеність 4f-орбіталей визначає ступінь енергетичного перекриття хвильових f-функцій R-елемента з p-функціями галію та кисню. Деволітація електронної густини координованих киснем іонів галію в октаедричних і тетраедричних позиціях адекватно відображається появою тонкої структури в рентгенівському емісійному GaK α -спектрі.

Достовірність наукових положень та висновків підтверджується тим, що вони є результатом комплексного аналізу параметрів електронно-енергетичного спектра, кристалічної структури та магнітних і кінетичних властивостей великої кількості нових тернарних сполук на основі d- та f-елементів з регулярною відтвореністю їх основних характеристик.

Переважає більшість експериментальних результатів та розрахунків виконана особисто автором, або при його безпосередній участі. Положення та основні висновки дисертації належать автору.

Використаний в дисертації оригінальний комплексний підхід до вивчення електронної будови складних сполук, сформульовані та обґрунтовані наукові положення і висновки складають основу нового напрямку - високоенергетична спектроскопія та електронна будова інтерметалічних сполук на основі d- та f-перехідних елементів.

Апробація роботи. Основні положення та результати дисертації доповідались і обговорювались на наступних конференціях, нарадах та семінарах:

I. II Міжнародному симпозіумі з електронної структури перехідних металів, їх сплавів і інтерметалічних сполук. Київ, 1977.

2. IX Українській науковій конференції з неорганічної хімії. Львів, 1977.

3. XII - XV Всесоюзних нарадах з рентгенівської спектроскопії: Ленінград, 1978; Львів, 1981; Іркутськ, 1984, Ленінград 1988.

4. III - VI Всесоюзних конференціях з кристалохімії інтерметалічних сполук: Львів, 1978, 1983, 1989, 1992.

5. Всесоюзній нараді "Рентгенівські і рентгеноелектронні спектри і електронна структура металів, сплавів і хімічних сполук", Іжевськ, 1979.

6. I - III Всесоюзних конференціях "Квантова хімія і спектроскопія твердого тіла". Свердловськ: 1984, 1986, 1989.

7. X Всесоюзному симпозиумі з електронної будови і фізико-хімічних властивостей тугоплавких сполук і сплавів". Львів, 1983.

8. VIII, X, XI, XIII, XIV Всесоюзних семінарах "Рентгенівські і електронні спектри та хімічний зв'язок": Владивосток, 1983, 1991; Одеса, 1986; Івано-Франківськ, 1989.

9. XXIX Югославській конференції ЕТАН. Югославія, Ніш, 1985.

10. XX конференції Югославського центру з кристалографії. Югославія, Сараєво. 1985.

11. Всесоюзній конференції з магнітних властивостей. Іркутськ. 1986.

12. IX Всесоюзній нараді "Фізичні і математичні методи в координаційній хімії". Новосибірськ. 1987.

13. I Всесоюзній нараді з високотемпературної надпровідності Харків. 1988.

14. Уральській школі "Рентгенівські спектри, електронна структура і хімічний зв'язок". Свердловськ. 1990.

15. V Всесоюзній конференції з фізики і хімії рідкісноземельних напівпровідників. Саратов. 1990.

16. Всесоюзній конференції з інтерметалічних сполук. Сімферополь. 1990.

17. Міжнародна конференція з фізики рідкісноземельних напівпровідників. Казань. 1992.

18. Міжнародній конференції з фізики перехідних металів. ICRIM - 92. Дармштадт. Німеччина. 1992.

19. I Міжнародному конгресі "Україна-Франція" з фізики конденсованих систем. Львів. 1993.

Публікації

По темі дисертації опубліковано 65 друкованих праць. Список основних публікацій подано в кінці автореферата.

Структура і об'єм дисертації

Дисертація складається зі вступу, шести розділів і висновків, містить 287 сторінок машинописного тексту, в тому числі має 115 рисунків, 38 таблиць та список літератури з 282 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі викладено загальну характеристику роботи, обгрунтовано її актуальність, показано наукову новизну результатів та їх практичну цінність, поставлено мету та сформульовано основні наукові положення, що винесені на захист.

На початку першого розділу проведено кристалографічний аналіз сполук формульного складу $R_2Fe_3Si_5$ (структурний тип $Sc_2Fe_3Si_5$, пр. група - $R4/mnc$), для яких характерна тетрагонально-антипризматична координація атомів найменшого радіусу. Наявність великої кількості сполук у єдиному структурному типі є дуже зручною для встановлення впливу атомних характеристик компонент на особливості утворення електронної структури та формування хімічного зв'язку.

Отримані в роботі рентгенівські емісійні спектри компонент було суміщено в єдиній енергетичній шкалі за допомогою енергій зв'язку основних рівнів. Рентгеноспектральні дослідження виконані на спектрометрах фірм: "Riber", "Varián" та типу EC-2402.

Встановлено, що в загальних рисах взаємне розташування смуг пов'язаних з електронними станами компонент у валентній зоні сполук $R_2Fe_3Si_5$ ($R=Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Lu$) є близьким до подвійних силіцидів Fe. Дно валентної зони (рис. I) сформовано, в основному, s-станами Si з невеликою домішкою Fe 4p-станів; в середній частині зони розташовані валентно-зв'язуючі Si3p- і Fe4p-стани, а біля рівня Фермі зосереджені головним чином, 3d-стани Fe. Тим не менше, на відміну від подвійних силіцидів, спостерігається в області $K\beta$ -сателіту надтонка структура. Співставлення форми Fe $K\beta_{2,5}$ -спектрів з рентгеноелектронними спектрами (PES) R-елементу, показало збіг ліній 4f-мультиплету з елементами тонкої структури $K\beta$ -підсмуги. Відсутність її розщеплення у сполуках з Sc

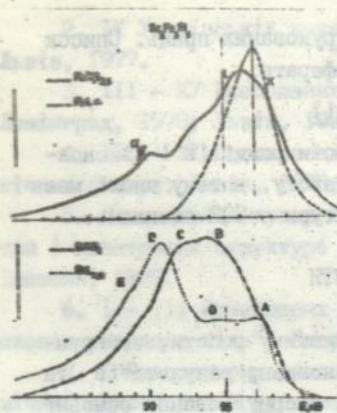


Рис. 1. Рентгенівські спектри Fe та Si.

Надпровідність $R_2Fe_3Si_5$ з порівняно високим вмістом Fe^{2+} є достатньо незвичною, у зв'язку з чим виникає ряд питань відносно магнітного стану Fe^{2+} . В роботі використано месбауєрівську спектроскопію на ядрах ^{57}Fe . У відсутності зовнішнього магнітного поля в спектрі $Sc_2Fe_3Si_5$ не спостерігається магнітного розщеплення, що вказує на нульовий магнітний момент Fe^{2+} . Величина ізомерного зсуву є додатною, що добре узгоджується з виміряними хімічними зсувами в інших сполуках системи $Fe-Si$, у яких Fe^{2+} не має магнітного моменту. Зменшення електронної густини на ядрах Fe^{2+} у тернарних сполуках ініційоване збільшенням числа d -електронів, яке призводить до пониження густини s -електронів на ядрі і опосередковано зумовлює позитивний ізомерний зсув. Встановлена закономірність корелює з результатами отриманими на основі аналізу відносної інтегральної інтенсивності L_{α} -смуги Fe^{2+} .

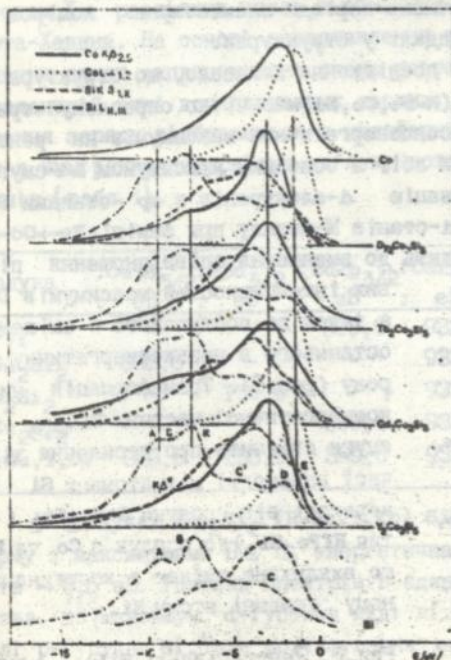
Месбауєрський спектр ^{57}Fe у $Sc_2Fe_3Si_5$ виявив, що квадрупольне розщеплення для обох положень Fe^{2+} 8b і 4d має одне і теж саме значення $0,37$ мм/с. Ця величина узгоджується з особливостями кристалічної структури, в якій найближче оточення $Fe1$ та $Fe2$ є однакове, а градієнт електричного поля визначається, з основною, атомами Si , що займають вершини антипризм. Мала асиметрія параметрів квадрупольного розщеплення, спостережена в магнітозбудженому полі, відобразилася низьку симетрію обох положень атомів Fe^{2+} . Розглянуто також месбауєрські спектри інтерметаліду

та у розглядається як підтвердження того, що в $K\alpha_{2,5}$ -спектрах сполук $R_2Fe_3Si_5$ проявляються $4f$ -стани R -елемента за рахунок їх гібридизації з p -хвильовими функціями атомів Fe . Встановлено, що деякі лінії f -мультиплету R -елемента проявляються і в $SiK_{1,x}$ -спектрах. Характер розподілу інтенсивності у $FeK_{2,5}$ -спектрі та величини енергій зв'язку основних рівнів досліджуваного класу сполук свідчать про переважно ковалентний тип взаємодії між атомами компонент.

CoFeSi_2 , який має дві алотропні модифікації та встановлено вплив ближнього оточення на параметри спектра ^{57}Fe .

Заміна М-елементу ($\text{Fe} \rightarrow \text{Co}(\text{Ni})$) в сполуках $\text{R}_2\text{M}_3\text{Si}_5$ призводить до появи структурного типу $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ (пр. група - $\text{I}43m$); нові представники були вперше синтезовані нами. Залежність $\chi(T)$ для дослідженого ряду сполук в інтервалі температур 80 - 800 К задовільняє закон Кюрі-Вейса, окрім сполук з Y та Lu , χ яких є порівняно малю, а слабка залежність її від T дозволила класифікувати останні як парамагнетики Паулі. Розраховані по залежності $\chi(T)$ парамагнітні температури Кюрі (θ_p) і ефективні магнітні моменти (M_{eff}) виявились достатньо близькими до значень моментів іонів R^{3+} ; це свідчить про відсутність локалізованих магнітних моментів (LM) на атомах Co , а також про повну відокремленість магнітних моментів сполук атомами R -елементів. Наявність додатних та від'ємних θ_p вказує на можливість появи різного типу магнітного впорядкування сполук $\text{R}_2\text{M}_3\text{Si}_5$ при більш низьких температурах.

Результати магнітних вимірювань сполук $\text{R}_2\text{M}_3\text{Si}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) з-



годуються з параметрами (індекс асиметрії та ширина) $K\alpha$ -ліній М-металу; які є чутливі до появи неспарені спінової густини на випромінюючих атомах.

Встановлено, що електронно-енергетичний спектр валентної зони сполук з $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ (рис. 2) має ряд спільних рис з енергетичним спектром тернарних сполук з Fe . В роботі акцентується увага на виявлених відмінностях, які пов'язуються з кристалографічними особливостями двох структурних типів та з різним ступенем заселеності d-станів М-елементу.

Рис. 2. Рентгенівські спектри Co і Si в сполуках $\text{R}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$

Рентгенівські спектри та електронна будова сполук типу RM_2Si_2 які на діаграмах стану, як правило, знаходяться у рівновазі з фазами складу $\text{R}_2\text{M}_3\text{Si}_5$ розглянуто в другому розділі. Однаковий процентний вміст R-компоненти та збереження тетрагонально-антипризматичної координації атомів найменшого радіусу даних сполук сприяли встановленню впливу d-металу та Si на електронну будову і фізичні властивості.

Розділу передують короткий огляд відомих на цей час результатів досліджень магнітних та кінетичних властивостей сполук з найбільш поширеним серед тернарних інтерметалідів структурним типом CeGa_2Al_2 (пр. група - $I4/mmm$). Прояв незвичних фізичних властивостей f-елемента у багатьох сполуках пов'язаний з наявністю аномалій в його електронній конфігурації, що виникають внаслідок часткової делокалізації f-електронів і можуть ініціювати перехід до станів з проміжною валентністю або до Кондо-систем, а тому значну увагу звернуто на методи встановлення валентності іонів рідкісноземельного елемента.

Для ряду сполук уточнено періоди елементарних комірок та розраховано міжатомні віддалі у структурах.

Рентгеноспектральне дослідження показало, що структура $\text{SiK}\alpha$ -смути у сполуках RM_2Si_2 (M-Fe, Co, Ni) має чітко окреслену трьохсмугасту форму. Поява високоенергетичних максимумів на рентгенівських смугах Si та їх збіг з основним максимумом L α -смути M-металу вказує на гібридизацію d-електронів з sp-станами Si. Збільшення заселеності d-станів M-металу при заміні $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ в сполуках RM_2Si_2 призводить до зменшення співвідношення пікових інтенсивностей максимумів D і A а також до поступового зміщення останнього в низькоенергетичну сторону (рис.3). Трансформація низькоенергетичної частини $\text{SiL}_{2,3}$ -смути свідчить про посилення хімічної взаємодії між атомами Si при переході від сполуки SeFe_2Si_2 (стр. тип NiFe_2Si_2) до сполук з Co та Ni, що викликане зміною в координаційному оточенні атому Si.

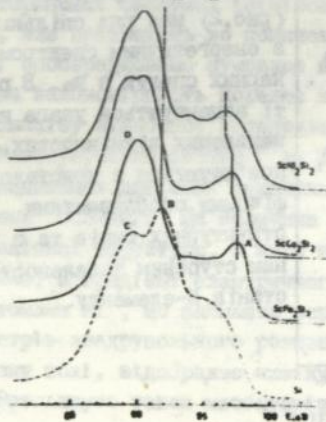


Рис.3. Рентгенівські $\text{SiL}_{2,3}$ -смути

Перехід до інтерметалічних сполук RCu_2Si_2 суттєво проявляється на структурі енергетичного спектра валентних електронів, що може бути пов'язане зі значною локалізацією d-станів міді.

Внаслідок значної відмінності в перерізах фотоіонізації електронних оболонок R-елемента і Si з однієї сторони, і d-оболонки M-елемента з другої, PEC є зондом для вивчення форми локальної густини d-станів металу. На відміну від рентгенівських емісійних спектрів PEC вільні від вкладу s, p-електронів, їх форма не спотворена наявністю перехресних переходів, а відлік енергії проводиться автоматично відносно рівня Фермі. Виявлено, що у сполуках RCu_2Si_2 , ширина валентної зони зростає, а максимум густини d-станів міді зміщується в сторону більших енергій зв'язку зі збільшенням величини електровід'ємності R-елемента, що призводить до поляризації ковалентного зв'язку R-Si. Для докладного опису особливостей розподілу електронних станів сполук RCu_2Si_2 та інтерпретації їх рентгенівських спектрів було виконано розрахунки електронної густини модельного кластера $Sc_4Cu_8Si_8$ (D_{4h}) методом Х α -розсіяних хвиль з обмінним потенціалом в наближенні Барта-Хедина. На основі співставлення теоретичних та експериментальних даних запропонована схема розташування енергетичних смуг у валентній зоні досліджуваних сполук. Згідно розрахунку, перенесення заряду відбувається в міжферну область, що добре корелює з вимірними енергіями зв'язку основних $Cu 2p_{3/2}$ і $Si 2p_{3/2}$ рівнів (табл.1).

Таблиця I

Сполука	:Ce 3d _{5/2} : Y 3d _{3/2}	: Sc 2p _{3/2}	: Cu 2p _{3/2}	: Si 2p	Δ	Γ	Δ
	: eB	: eB	: eB	: eB	: eB	: eB	:
ScCu ₄	-	-	399,9	932,9	-	2,8	5,2
CeCu ₂ Si ₂	883,6	-	-	933,1	99,2	4,0	4,8
YCu ₂ Si ₂	-	156,4	-	933,4	99,3	4,2	4,6
ScCu ₂ Si ₂	-	-	399,6	933,9	99,6	4,4	4,2
Sc, Cu, Y, Ce	883,6	155,9	399,0	932,6	99,1	2,8	

У сполуках RCu_2Si_2 (R=Sc, Y, Tb) SiK α -смуга має двогорбу форму з максимумами В і С, енергетична віддаль між якими становить ~ 3,5 еВ. Розгляд спектрів в єдиній шкалі енергій (рис.4) показав, що максимум d-густини міді відповідає мінімуму на розподілі p-густини Si. Таке розташування електронних смуг у валентній зоні, викликане хімічною взаємодією, призводить до явища p-

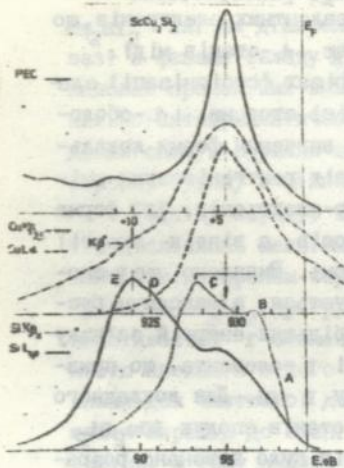
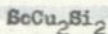


Рис.4. Електронно-енергетичний спектр



розрахунок виконано у 209 точках $I/16$ зони Брілюена в напіврелятивістському наближенні. Повні і парціальні густини електронних станів сполуки $ScCu_2Si_2$ наведені на рис.5. Розраховані та експериментальні рентгенівські спектри, включаючи β -смугою, добре узгоджуються. Показано, що ступінь проявлення гібридаційного $p-d$ -резонансу у p -смугах Sc і Cu є значно меншим, ніж у p -смузі Si . Виявлено високу чутливість параметрів розщеплення p -смузи Si до зміни кристалічного поля. Ступінь дії резонансу на структуру смуг зменшується зі збільшенням локалізації d -зони міді.

d -резонансу, внаслідок якого p -станни частково витісняються з області енергетичної локалізації d -рівнів Cu . Виявлена відмінність між співвідношеннями інтенсивностей елементів А, В і С рентгенівського спектра та розподілом парціальної p -густини Si пов'язана з кластерним ефектом, вимагала залучення інших теоретичних методів, які змогли б дати більш коректне узгодження.

Для сполук RM_2Si_2 ($R=Sc, Y; M=Fe, Co, Ni, Cd$) методом ЛМТО з метою одержання розподілу інтенсивностей в рентгенівських смісійних спектрах нами вперше проведено розрахунок повної та парціальної густин електронних станів R, M та Si . Роз-

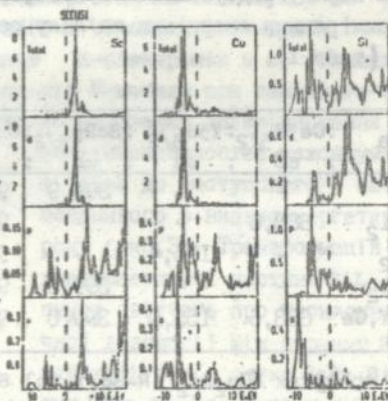


Рис.5. Повні та парціальні густини електронних станів сполуки $ScCu_2Si_2$

Інтерпретація рентгенівських емісійних смуг компонент виконана на основі аналізу вкладів електронів різного типу симетрії в їх інтенсивність. Виявлено, що зі збільшенням заселеності d -рівнів M -елемента зменшується вклад d -станів у верхні гібридизовані d -стани Si (рис.6), а також спостерігається зміщення максимуму d -станів в середину валентної зони сполук. Ступінь заселеності d -рівнів M -елемента впливає на перерозподіл електронних станів s - та d -симетрії. Заміна $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$ в сполуках ініціює зменшення вкладу електронів s -симетрії в інтенсивність L_{III} - та M_{III} -смуг Sc . Дно валентної зони досліджених сполук формується станами s -симетрії всіх компонент з домінуючим вкладом s -станів кремнію.

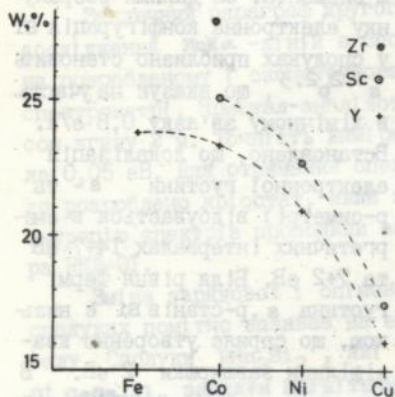


Рис.6. Вклад електронів d -симетрії в інтенсивність $SiL_{2,3}$ -смуги сполук RM_2Si_2

Закономірності формування електронно-енергетичного спектра валентної зони та смуги провідності, виявлені при розгляді сполук ScM_2Si_2 , в основному, зберігаються і в силіцидах з Y та Gd . Густина електронних станів Y на рівні Фермі у всіх сполуках виявилась низькою, а максимум густини незаповнених d -станів припадає на енергію $+6$ eV (рис.7). Стани s -симетрії займають енергетичний інтервал $-5,5 \div 0$ eV і практично перекриваються p -зоною. Дно валентної зони сформовано s -елекtrонами Si , які у значній мірі гібридизуються з p -станами Y і M -елемента. Відзначено, що вклад електронних станів s -симетрії Y в інтенсивність Y_{III} -смуги у сполуках з металами групи заліза є практично однаковим і лише з Cu він є дещо нижчим. В той же час аналогічний вклад s -станів у M -смугу зі збільшенням заселеності d -станів зменшується.

Аналіз результатів розрахунку ефективних чисел заповнення електронів різної симетрії компонент у сполуках RM_2Si_2 (визначені з парціальних густин електронних станів) показав, що міра заповненості spd -орбіталей компонент є змінною і суттєво відрізняється від числа зовнішніх електронів їх ізольованих атомів.

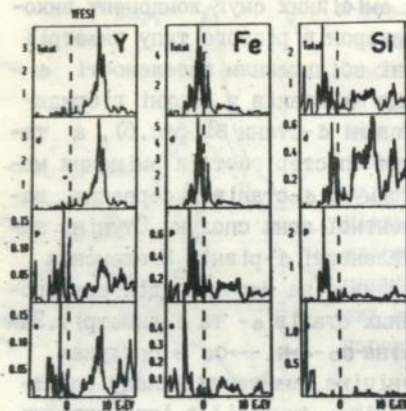


Рис.7. Повні та парціальні густини електронних станів сполуки YFe_2Si_2

нів Si у прифермієвській області зростає, що призводить до зменшення ширини квазіциліни.

В наступному параграфі розглянуто месбауерські спектри сполуки $ScFe_2Si_2$ унікальність якої полягає в тому, що структурний тип, в якому кристалізується ця сполука, є практично єдиним серед великої кількості сполук формульного складу RM_2Si_2 . Дана сполука належить до феромагнетиків з достатньо високою T_C має напівпровідниковий хід $\rho(T)$, а тому виникає певний інтерес до дослідження магнітного стану атомів Fe. Координаційні многогранники атомів Fe мають однаковий кількісний та якісний склад але суттєво відрізняються формою. Атоми Fe (4с) утворюють ланцюжки вздовж осі Z з відстанями Fe-Fe такими ж, як і в α -Fe і формують компоненту месбауерського спектра з внутрішнім магнітним полем $H_{eF} = 140$ кЕ. Відзначається, що квадрупольне розщеплення для цієї компоненти є найменшим від спостережених не лише для даної сполуки, але і серед вище розглянутих інтерметалідів $Sc_2Fe_3Si_5$ і $ScFeSi_2$ (I, II) і свідчить про існування порівняно невеликого градієнта електричного поля на ядрі. Атоми FeI контактують між собою лише опосередковано через атоми Si2, утворюючи ланцюжки чотирикутників вздовж Y. Парамагнітна компонента

Заповненість d-станів Sc(Y) у ізоструктурних сполуках має тенденцію до зростання при збільшенні порядкового номера M-елемента. За даними розрахунку електронна конфігурація Si у сполуках приблизно становить $s^{1.2}p^{2.3}$, що вказує на участь в хімічному зв'язку 0,8 е/а. Встановлено, що локалізація електронної густини s- та p-симетрії відбувається в енергетичних інтервалах I4+7 eV та 7+2 eV. Біля рівня Фермі густина s, p-станів Si є низькою, що сприяє утворенню квазіциліни завширшки 2 eV. В сполуках з Cu, внаслідок дії p-d-резонансу, густина p-станів

спектра, являє собою квадрупольний дублет і відображає FeI , що знаходиться у кристалографічному положенні $4d$. Значна величина квадрупольного розщеплення ($0,50$ мм/с) вказує на сильну анізотропію електричного поля, що створюється іонами найближчого оточення FeI .

Заключний параграф другого розділу присвячений результатам дослідження $MnK\alpha$ -ліній в сполуках RMn_2Si_2 , які були одержані на розробленому і сконструйованому нами рентгенівському тубус-спектрометрі. Кристал-аналізатором служив кварц ($IO\bar{I}I$) з радіусом згину 2 м. Точність вимірювання ширини лінії не перевищувала $0,05$ еВ. Для отримання спектрів при низьких температурах було розроблено кріостат, який забезпечував на зразку $T=85$ К. Реєстрацію спектрів проводили за допомогою координатного детектора РКД-01.

Зміна зарядової і спінової густини на атомах Zd -металів в сполуках помітно впливає на енергію і ширину $K\alpha$ -лінії d -металу. Сполуки RMn_2Si_2 , які кристалізуються в структурному типі $CeGa_2Al_2$ завдяки магнітним властивостям можуть служити модельним об'єктом такого вивчення, оскільки T_C лежить в доступному, з точки зору експеримента, інтервалі температур $78-300$ К. Встановлено, що перехід від парамагнітного стану в магнітнов-порядкований індукуює збільшення ширини $K\alpha_1$ -лінії Mn . Поява неспареної спінової d -густини на атомах Mn в $LaMn_2Si_2$ зумовлена опосередкованою обмінною взаємодією між атомами Mn , яка відбувається через електрони провідності Si і носить осцилюючий характер. У випадку YMn_2Si_2 аналогічна взаємодія в дослідженому інтервалі температур практично відсутня.

Результати дослідження структури енергетичних смуг та магнітних характеристик сполук з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого радіусу розглянуто в третьому розділі. Найбільш характерними представниками цього класу інтерметалідів є сполуки структурних типів: YNi_5Si_3 , $TiNiSi$, $CeNiSi_2$ та $ScCe_2Si_2$. Порівняльний аналіз рентгеноспектрального та рентгеноелектронного дослідження сполук такого класу, дав можливість встановити, які принципиальні зміни проходять в структурі енергетичних смуг та в характері гібридизації хвильових функцій d -електронів M -металу з sp -електронами зі зникненням з координаційного поліедра атомів в кремнію.

Присутність у тригональній призмі, що є основним елементом координаційного многогранника Si, лише металічних атомів, призводить до сильної локалізації електронних станів s- та p-симетрії Si внаслідок чого, ширина квазіциolini біля рівня Фермі зростає до 3 еВ. На основі аналізу суміщених в єдиній шкалі енергій рентгенівських K- та L-спектрів Ni та Si сполук RNi_5Si_3 (R = Y, Gd, Dy, Tb, Yb) (для сполуки з Y див. Рис. 8) встановлено, що доля участі d-станів в процесі s-d-гібридизації є більшою ніж у сполуках $R_2Ni_3Si_5$. Низька інтенсивність $K\beta$ -сателіту та локальний низькоенергетичний максимум в розподілі s-густини Si свідчать про малий вклад s-електронів в ковалентну складову зв'язку Ni-Si та практично повну відсутність взаємодії між атомами кремнію.

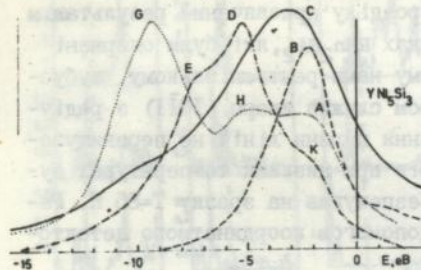


Рис. 8. Рентгенівські спектри Ni та Si в YNi_5Si_3 . Позначення аналогічні приведені на рис. 1.

Вперше виявлено, що іони Yb в сполуці $YbNi_5Si_3$ знаходяться у валентно-нестабільному стані. Ефективна валентність визначена з експериментального L_{III} спектру Yb становила $\nu_{Yb} = 2,86 \pm 0,04$. Заміна $Si \rightarrow Ge$ в ізоструктурній сполуці стабілізує стан Yb^{3+} .

В роботі вивчено магнітні та електричні властивості сполук нового структурного типу RCo_9Si_4 (R = Y, Gd, Tb). Проведено порівняльний аналіз отриманих результатів з аналогічними характеристиками сполук RCo_5Si_3 , в яких на атомах M-елемента LMM є відсутній. Виявлена близькість значень μ_{Co} і T_C для сполук з магнітними елементами (Gd, Tb) і немагнітним Y вказує на те, що обмінна взаємодія в RCo_9Si_4 зумовлена лише атомами Co, а атоми R-елемента при високих температурах не впливають на магнітні властивості. Аналіз параметрів кристалічної структури сполук RCo_9Si_4 вказує на можливість реалізації прямої обмінної взаємодії між атомами Co. Зменшення віддалей Co-Co сприяє появі високих T_C при достатньо малих величинах магнітних моментів $0,30-0,35 \mu_B$. За даними рентгеноспектрального дослідження встановлено, що навідрізн розглянутих в попередніх розділах сполук, участь d-електронів Co в формуванні зв'язків Co-Si в сполуках RCo_9Si_4 є незначна.

Розглянутий розділ дослідження встановлює, що навідрізн розглянутих в попередніх розділах сполук, участь d-електронів Co в формуванні зв'язків Co-Si в сполуках RCo_9Si_4 є незначна.

Для сполук $ScMSi$ ($M=Mn, Co, Ni, Cu, Ce$) які, в залежності від M , кристалізуються у різні структурні типи, але зі збереженням тригонально-призматичної координації, встановлена природа характерних особливостей електронно-енергетичного спектра валентних електронів. Виявлено, що прояв гібридаційного $p-d$ -резонансу у сполуці $ScCuSi$ супроводжується подібними відносно розглянутих вище сполук RCu_2Si_2 змінами в розподілі електронних густин і тим засвідчує більш фундаментальний характер цього явища.

В ряді сполук $ScCoSi \rightarrow Sc_3Co_2Si_3 \rightarrow Sc_2CoSi_2 \rightarrow ScSi$ співвідношення кількості атомів Sc і Si залишається постійним, а зміна вмісту Co ініціює спочатку стрибкоподібне зменшення, а пізніше і зникнення тригональних призм $[SiSc_4Co_2]$ та заміну їх на призми $[SiSc_6]$. Виявлене зростання енергії зв'язку остовного $2p_{3/2}$ -рівня Co у сполуках на приблизно однакову величину є відгуком на зменшення ефективного заряду в сфері атома d -металу і в той же час вказує на незмінність взаємодії його електронної підсистеми з найближчим оточенням. Відсутність атомів Co в координаційному многограннику Si призводить до найбільшого пониження енергії остовного $2p_{3/2}$ -рівня кремнію в сполуці $ScSi$.

Для сполук ScR_2Si_2 ($R=La, Ce$) і $ScCeSi$ вивчено будову їх валентної зони (рис. 9). Елемент структури біля рівня Фермі відображає, в основному, розподіл густини електронних f - та d -станів Ce ; група максимумів з енергією зв'язку $6-8$ eВ зумовлена p - та s -станами Si . Безструктурність високоенергетичної частини $SiL_{2,3}$ -спектра та відсутність максимуму на SiK_{β} -смузі в області квазіциліни однозначно вказують на низьку заселеність d -станів скандію. На основі аналізу енергій зв'язку остовних рівнів встановлена пріоритетність $Ce-Si$ хімічної взаємодії.

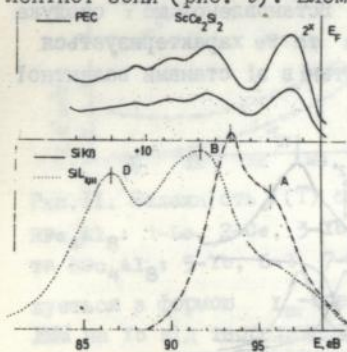


Рис. 9. Валентна зона $ScCe_2Si_2$

Відомо, що валентно-нестабільні іони Ce викликають збурення електронів провідності в області рівня Фермі, яке проявляється в утворенні вузького піка густини станів $\rho(E_F)$. Найбільш чутливою до особливостей енергетичного спектра в області E_F є диференціальна термо-е.р.с. Стани проміжної валентності Ce в металоподібних системах на термо-е.р.с. проявляються значним додатнім вкладом з

екстремумом $T_{\alpha}^{\max} = \Gamma$ (Γ - ширина піка $\rho(E_F)$). Порівняння $\alpha(T)$ сполуки ScCe_2Si_2 та її структурного аналога ScLa_2Si_2 вказує на наявність такого вкладу з $T_{\alpha}^{\max} = 100-150$ К, що може відповідати стану Се в області переходу "СПВ-Кондо-система", тобто, стану з майже цілочисельною валентністю Се. Існування такого флюктуючого переходу підтверджуються сукупним розглядом результатів здобутих методами абсорбційної L_{III} -спектроскопії, основної CeZd -спектроскопії та вимірюванням температурної залежності магнітної сприйнятливості.

В четвертому розділі для сполук RM_4Al_8 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Cu}$) встановлено вплив заселеності d - та f -рівнів на валентний стан Се і Yb та особливості формування електронно-енергетичного спектра. Досліджені сполуки належать до структурного типу ThMn_{12} ($I4/mmm$) з ікосаедричною координацією атомів найменшого радіусу. Наявність в найближчому оточенні R-елемента 8 атомів d -металу і 12 атомів алюмінію, екранують його від інших R-елементів, що дозволяє шляхом заміни $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$ ефективно впливати на локальні характеристики кристалів в області R-елемента і прослідкувати за їх впливом на формування станів з валентної нестабільністю (ВН). З використанням домішкової моделі Андерсона проведена інтерпретація рентгеноелектронних CeZd -спектрів. Встановлено, що сполука CeCr_4Al_8 у порівнянні зі сполуками з Cu та Fe характеризується слабкою ковалентною гібридизацією $4f$ -станів зі станами валентної зони.

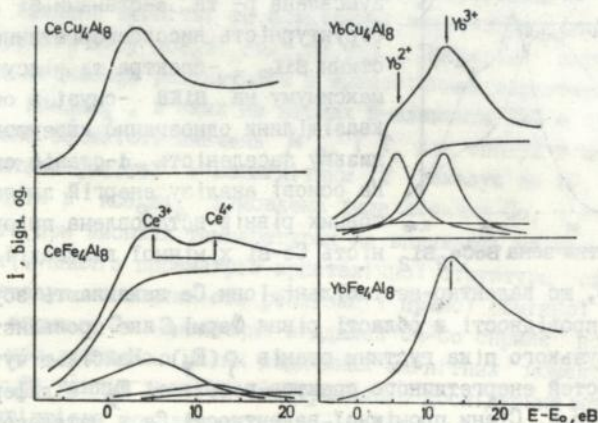


Рис. 10. L_{III} -краї поглинання елементу в сполуках RM_4Al_8 .

Валентність (ν_R) визначена з експериментального L_{III} -спектра поглинання (рис.10) становила для сполук з Mn ($\nu_{Ce} = 3.18 \pm 0.05$) і Fe - ($\nu_{Ce} = 3.28 \pm 0.05$). У сполуках з ітербієм ВН спостерігалась в $YbCr_4Al_8$ (за даними PEC) та YCu_4Al_8 ($\nu_{Yb} = 2.47 \pm 0.03$). Отримані результати добре узгоджуються з залежностями $\chi(T)$, які в широкому інтервалі температур відповідають закону Кюрі-Вейса. Відхилення залежності $\chi^{-1}(T)$ від лінійної для сполук RFe_4Al_8 викликане магнітним впорядкуванням підгратки Fe ($T \leq 140$ К). Зниження T_M підгратки Fe у випадку сполук з Yb і La до $T=100$ К слабо корелює зі зміною міжатомних віддалей Fe-Fe з чого слідує, що більш важливим фактором впливу на T_M є можливі статистичні заміщення атомів Fe \leftrightarrow Al, які притаманні даному структурному типу. Температурні залежності магнітної сприйнятливості сполук RM_4Al_8 наведено на рис.11. Оскільки, як було показано для RCo_3Si_4 , заміна Ce на La та Yb на Y не викликає суттєвої зміни ЛММ на М-елементі, порівняння сполук CeM_4Al_8 та YbM_4Al_8 з їх відповідними аналогами дало можливість додатково охарактеризувати особливості електронного стану Ce та Yb. Визначені ЛММ на Ce та Yb становили відповідно $1.6 \mu_B$ і $4.1 \mu_B$ і є дещо меншими від їх теоретичних значень в звичайному магнітному стані. Зменшення ЛММ на Ce характерне для інтерметалічних сполук з ВН Ce і якісно узгод-

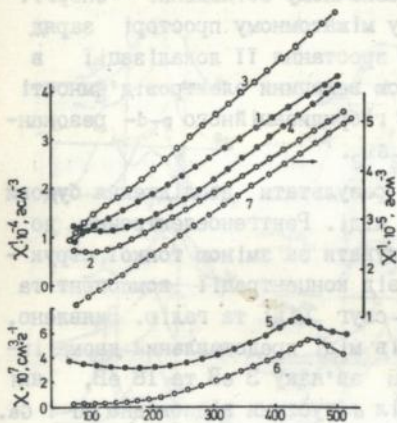


Рис.11. Залежність $\chi(T)$ сполук RFe_4Al_8 : 1-La, 2-Ce, 3-Yb, 4-Y та RCu_4Al_8 : 5-Yb, 6-Y, 7-Ce.

жуються з формою L_{III} -спектра поглинання в $CeFe_4Al_8$. Відмінність ЛММ на Yb від теоретичного значення є в межах допустимих відхилень. За даними вимірювань YbL_{III} -спектра поглинання стан Yb є магнітним Yb^{3+} . При переході до сполук з міддю стан Ce стабілізується $\mu_{eff}(Ce) = 2.4 \mu_B$, за даними CeL_{III} -спектра поглинання $\nu_{Ce} = 3.00$, а ітербій переходить в стан ВН з ефектом резонансу конфігурацій Yb^{2+} і Yb^{3+} ($\nu_{Yb} = 25$). Зменшення заселеності 3d-облочки в ряді $M-Mn-Fe \rightarrow Cu$ ініціює в сполуках CeM_4Al_8 ВН церію і стабільний магнітний стан ітербію Yb^{3+} .

Встановлено, що структура К-краю поглинання міді в сполуках RCu_4Al_8 за своїм характером є практично однаковою, за винятком сполуки з ітербієм, де в області головного К-краю спостерігається додаткова особливість, генезис якої може бути пов'язаний з перебуванням ітербію у валентно-нестабільному стані.

Енергетична структура валентної зони сполук RM_4Al_8 досліджена за допомогою рентгенівської емісійної та електронної спектроскопії. Аналіз енергій зв'язку остовних рівнів компонент показав, що заміна Се на Yb в сполуках з хромом та залізом не призводить до значного збільшення їх величин і свідчить про відсутність перенесення ефективного заряду. В сполуках з міддю суттєве зростання енергій $\text{Cu}2p_{3/2}$ (+1.4 еВ), $\text{Cu}3d$ (+1.7 еВ) та $\text{Al}2p_{3/2}$ (+0.4 еВ) -рівнів при незначному збільшенні енергій $\text{Ce}3d_{3/2}$ -рівня вказує на те, що у міжатомному просторі заряд зростає. Звуження d-зони міді та зростання її локалізації в сполуках RCu_4Al_8 корелює зі зміною величини електровід'ємності R- елемента і впливає на величину гібридизаційного p-d- резонансу, аналогічно випадку сполук RCu_2Si_2 .

В п'ятому розділі наведені результати дослідження будови валентної зони подвійних галідів міді. Рентгеноелектронне дослідження дало можливість прослідкувати за зміною тонкої структури валентної зони в залежності від концентрації компонент та встановити ступінь локалізації d-смуг міді та галію. Виявлено, що РЕС валентних електронів галідів міді представлений двома інтенсивними максимумами з енергіями зв'язку 3 еВ та 18 еВ, які відображають, в основному, розподіл ρ -густини відповідно Cu і Ga .

Встановлено, що зі зменшенням вмісту міді енергетична локалізація $\text{Cu}3d$ -смуги відносно рівня Фермі зростає, в той час, як $\text{Ga}3d$ -смуга залишається практично незмінною. Спостережений ефект звуження $\text{Cu}d$ -зони пов'язаний зі зменшенням числа атомів Cu в найближчому оточенні та зростанням міжатомних віддалей Cu-Cu , внаслідок чого величина інтегралу перекриття d- орбіталей, яка і визначає ширину d- зони має регресуючий характер.

Відсутність мінімуму на рентгенівській емісійній $\text{K}\alpha_2$ -смугі галію (перехід $1s \rightarrow 4p$) у сполуках з міддю дає підставу стверджувати, що p-d-резонанс, характерний для сполук RCu_2Si_2 та RCu_4Al_8 у галідах міді не реалізується. Очевидною причиною цього, як слідує з суміщених в єдиній шкалі енергій спектрів компонент, є енергетичне неспівпадіння максимуму d-зони та p-смуги галію.

Наступним етапом вивчення закономірностей формування електронно-енергетичного спектра тернарних силіцидів (до рентгено-спектральне дослідження сполук системи Zr-Co-Si. Слід відзначити, що такі сполуки, незважаючи на заміну R-елемента цирконієм, утворюють ізоструктурні сполуки з ікосаедричною ($Zr_6Co_{16}Si_7$), тетрагонально-антипризматичною ($ZrCo_2Si_2$) та тригонально-призматичною координацією атомів найменшого радіусу ($ZrCo_5Si_3$, $ZrCoSi$).

Розгляд рентгенівських емісійних спектрів з суміщених в єдиній шкалі енергій показав (рис.12), що характер розподілу парціальних густин електронних станів компонент є близький до їх ізоструктурних аналогів з R-елементом. Наявність максимумів $L_{I,II}$ в високоенергетичній частині $K_{I,II}$ - і $L_{2,3}$ - смуг Si і співпадіння при суміщенні з максимумом L_{α} - смуги Co, дало право інтерпретувати їх як прояв гібридизованих d-станів в кобальту в смугах кремнію. З рис.12 видно, що $L_{2,3}$ - смугі кремнію, спостерігається зникнення довгохвильового максимуму, що вказує на зменшення взаємодії Si - Si і зумовлено кристалографічними особливостями сполук. В структурах $ZrCoSi$ і $Zr_6Co_{16}Si_7$

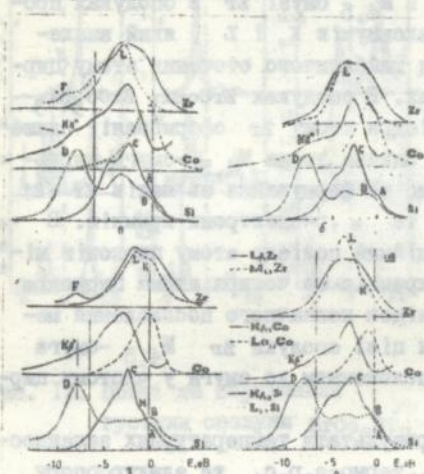


Рис.12. Суміщені рентгенівські емісійні спектри компонент в сполуках: а - $ZrCo_2Si_2$, б - $ZrCoSi$

в - $ZrCo_5Si_3$, г - $Zr_6Co_{16}Si_7$

а у сполуді $ZrCo_2Si_2$ атоми кремнію розташовані парами, віддалі між атомами сусідніх пар значно перевищують віддалі Si - Si у елементарному Si. Таким чином, прямі зв'язки Si-Si в сполуках відсутні ($ZrCoSi$, $Zr_6Co_{16}Si_7$), або існують лише часткові ($ZrCo_5Si_3$, $ZrCo_2Si_2$), що призводить до зникнення або до значного послаблення

і в високоенергетичній частині $K_{I,II}$ - і $L_{2,3}$ - смуг Si і співпадіння при суміщенні з максимумом L_{α} - смуги Co, дало право інтерпретувати їх як прояв гібридизованих d-станів в кобальту в смугах кремнію. З рис.12 видно, що $L_{2,3}$ - смугі кремнію, спостерігається зникнення довгохвильового максимуму, що вказує на зменшення взаємодії Si - Si і зумовлено кристалографічними особливостями сполук. В структурах $ZrCoSi$ і $Zr_6Co_{16}Si_7$ координаційні многогранники атомів кремнію утворені лише з атомів металу; в $ZrCo_5Si_3$ з трьох атомів Si тільки Si1 знаходиться у контакті з утворенням триад Si1-Si-Si1,

ковалентного зв'язку між ними. Отож, дні валентної зони у всіх сполуках системи Zr-Co-Si утворюється вузькою, сильно локалізованою π -подібною смугою кремнію, а поява $K\beta''$ -сателіту та максимуму F вказує на значний вклад домішкових електронних р-станів кобальту та цирконію. Виявлено, що обидві смуги цирконію в сполуках достатньо помітно змінюють свої рентгеноспектральні параметри. $L\beta_2$ -смуга (перехід Zr \rightarrow 4d) цирконію має двогорбу структуру. Її високоенергетичний максимум в сполуці Zr₆Co₁₆Si₇ співпадає з положенням особливості M $K\beta_{I\alpha}$ -смуги кремнію, на основі чого зроблено висновок про значну гібридизацію частини зовнішніх d-електронів цирконію з Zr-електронами кремнію. Окрім цього, в $M_{4,5}$ смузі Zr в сполуках проходить значний перерозподіл максимумів K і L, який знаходиться в прямій залежності від найближчого оточення атому цирконію в кристалічних структурах. В сполуках ZrCoSi, ZrCo₅Si₃ і ZrCo₂Si₂ координаційні поліедри атому Zr сформовані лише з атомів кобальту і кремнію. Значна зміна $M_{4,5}$ -смуги цирконію в сполуках вказує на те, що за формування зв'язків Zr-Si відповідають p-електрони Zr та s, p-електрони кремнію. В сполуці Zr₆Co₁₆Si₇ координаційний поліедр атому цирконію містить крім атомів кобальту і кремнію ще чотири атоми цирконію на віддалі 2,891 Å. Тому внаслідок незначного послаблення металічного зв'язку Zr-Zr для цієї сполуки Zr $M_{4,5}$ -смуга ближче формув і енергетичним положенням до смуги у чистому цирконію, ніж у трьох інших.

В роботі проаналізовані результати температурних залежностей магнітної сприйнятливості, термо-е.р.с. та електроопору сполук системи Zr-Co-Si та проведено інтерпретацію їх з використанням параметрів рентгенівських емісійних смуг компонент.

Розрахунок енергетичних зон E(k), повних та парціальних локальних густин станів проведено методом ЛМТО лише для сполуки ZrCo₂Si₂ (стр.тип CeGa₂Al₂). Теоретично розраховані емісійні смуги компонент сполуки ZrCo₂Si₂ показують, що вклад електронів d-симетрії у інтенсивність $L_{2,3}$ -смуги кремнію є значно вищим, ніж у сполуках цього ж структурного типу, але зі скандієм та ітрієм статистична вага яких є мала. Це свідчить про значне залучення у процес s-d-гібридизації електронних станів d-симетрії цирконію.

Найкраще узгодження між теорією та експериментом спостерігалось для L -смуг всіх компонент сполуки $ZrCo_2Si_2$, які згідно правила відбору відображають розподіл електронної густини $d(\epsilon)$ -станів. Встановлено, що у валентній зоні електронні стани ϵ -симетрії цирконію утворюють широку дифузну смугу займаючи енергетичний інтервал $-6 \text{ eV} \div -1 \text{ eV}$, у якому відсутні дискретні області високої густини.

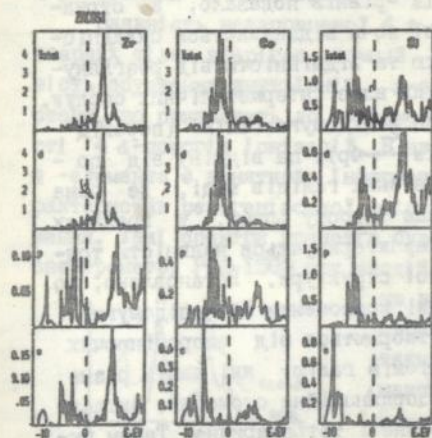


Рис. 13. Повні та парціальні густини сполуки $ZrCo_2Si_2$

Ця зона перекривається з p -зонами цирконію та кобальту. Значно вищої густини p -станів кремнію займають енергетичний інтервал $-4 \text{ eV} \div -1.5 \text{ eV}$. Розподіл повних та парціальних густин сполуки $ZrCo_2Si_2$ наведено на рис. 13.

L_{III} та M_{III} -смуги цирконію відображають, в основному, розподіл електронних станів $d(\epsilon)$ -симетрії. Розрахунок показав, що вклад електронів ϵ -симетрії у ці смуги є різним, і для ультрам'якої M_{III} -смуги складає 19%, що значно перевищує аналогічний вклад для

L_{III} -смуги. Максимуми в розподілі густини d -станів цирконію і кобальту знаходяться від рівня Фермі відповідно на 1,5 eV та 2,5 eV, що вказує на певну ступінь їх гібридизації.

В роботі проаналізовано розподіл густини незаселених рівнів. Встановлено, що такий розподіл різко відрізняється для цирконію і кобальту. Для цирконію характерна висока $n^d(\epsilon)$ вище рівня Фермі з максимальною густиною при енергії +4 eV, де і перекривається з p -зоною Co, але значно нижчої інтенсивності. Максимум у розподілі d -густини кремнію припадає на енергетичний інтервал $-4 \text{ eV} \div -8 \text{ eV}$.

Широко практичне застосування галієвих гранатів, яке зумовлене рядом важливих спектрально-люмінесцентних властивостей робить актуальним рентгеноспектральне та рентгеноелектронне дослідження електронної будови, висвітленню результатів якого і присвячений шостий розділ роботи.

Суміщення спектрів кристалів $R_3Ga_5O_{12}$ ($R=Nb, Sm, Gd$) в єдиній шкалі енергій (рис.14), яке виконане за допомогою енергій зв'язку остовних $Ga2p_{3/2}$ - та $O1s$ -рівнів показало, що структура заповненої частини валентної зони відзначається складністю та відмінністю від розглянутих вище інтерметалічних сполук.

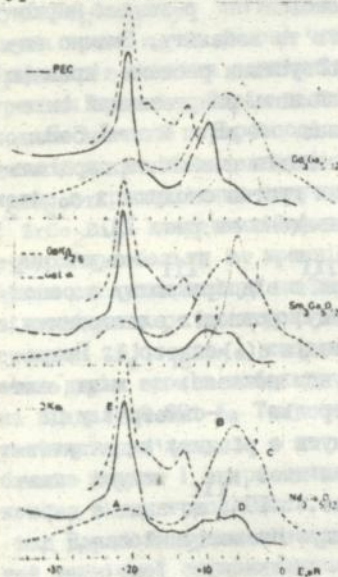


Рис.14. Суміщені в єдиній шкалі енергій рентгенівські спектри гранатів.

Іонізація р-оболонки кисню, відображає Cr-стани. Максимум F

PEC в енергії зв'язку 10-11 eV, як і в оксидах R_2O_3 , зумовлений вкладом f-електронів R-елемента заміна якого в гранатах ($Nd \rightarrow Sm \rightarrow Gd$) ініціює зростання його інтенсивності. Такий процес впливає на положення основного максимуму $GaK\alpha_2$ - підсмуги і на тонку структуру $OK\alpha$ -смуги, що призводить до по-

силення енергетичного перекриття хвильових f - та p -функцій відповідно R -елемента і галію. Оскільки положення $K\alpha$ -смуги кисню залишається незмінним, то з врахуванням сказаного вище можна зробити висновок про зменшення енергетичного перекриття хвильових функцій p -симетрії кисню та галію. Поява тонкої структури $K\alpha$ -смуги може вказувати на гібридизацію p -станів кисню з $4f$ -станами R -елемента.

Наявність незаповненої $4f$ -оболонки в атомах РЗЕ, яка і в твердих тілах зберігає атомний характер зумовлює велику ймовірність збудження внутрішніх d -електронів у незаповнені $4f$ -стани, що призводить до складної мультиплетної структури з області $4d$ -порогів іонізації. В зв'язку з цим, $4d$ -спектри емісії R -елемента є винятково інформативними для вивчення еволюції характеристик рентгенівської емісії в широкій області енергій збудження. Такі спектри гранатів було одержано на рентгенівському спектрометрі РСЛ-1500 при анодній напрузі 500 В. З рис. 15 видно,

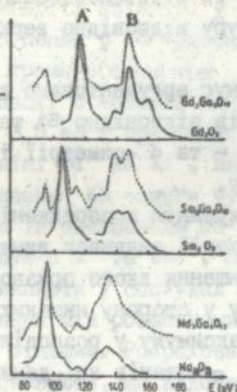


Рис. 15. $4d$ -спектри емісії R -елемента в гранатах та в оксидах РЗМ.

що вони мають складну мультиплетну структуру і велику енергетичну протяжність. Низькоенергетична частина (максимуми А) сформована внутрішніми $5p \rightarrow 4d$ переходами, високоенергетична (максимуми В) виникає внаслідок радіаційного розпаду квазідискретних автоіонізаційних станів, які відповідають за утворення гігантських $4d$ -резонансів фотопоглинання. Биявлено, що спектри R -елемента в гранатах і в оксидах R_2O_3 мають подібну структуру. Оскільки в оксидах та гранатах атоми R -елемента координовані киснем, то в подібності структури мультиплетів зроблено висновок про те, що ступінь участі в хімічному зв'язуванні з киснем в цих сполуках є однакове.

Найбільш істотною відмінністю $4d$ -спектрів R -елемента в гранатах від оксидів є помітно більша відносна інтенсивність високоенергетичної частини. Цей ефект може бути викликаний сукупною дією декількох причин, основною з яких є зміна характеристик ефективного потенціалу $4f$ -електронів внаслідок збільшення координаційного числа атомів R по кисню з 6 в оксидах до 8 у гранатах.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше для вирішення проблем фізики нових тернарних інтерметалічних сполук на основі d - та f -перехідних елементів залучено комплекс методів високоенергетичної (рентгенівська емісійна, абсорбційна, фотоелектронна) та масбауерської спектроскопії, які у сукупності з проведеними теоретичними зонними розрахунками дозволили встановити основні закономірності формування їх електронно-енергетичної будови.

2. Розроблено тубус-спектрометр з рентгенівським координатним детектором оригінальної конструкції, який дає можливість одержувати спектри в широкому інтервалі температур і відкриває нові перспективи для дослідження надтонких ефектів в рентгенівських спектрах емісії та абсорбції.

3. Встановлено, що взаємне енергетичне розташування смуг різної симетрії атомів компонент в ізоструктурних сполуках є практично однаковим, а заміни d -металу групи заліза та рідкісноземельного елемента суттєво впливають на тонку структуру відповідно верхніх рівнів та дна валентної зони.

4. Значне перекриття $SiK\beta$ - та $M\alpha$ -смуг аргументовано доводить превалювання гібридизації $p-d$ -станів відповідно Si та M -елемента над $s-d$ -гібридизацією; стани p - та d -симетрії і формують основну зв'язуючу енергетичну підсмугу.

5. Встановлено, що стани s -симетрії кремнію зосереджені біля дна валентної зони, а ступінь їх локалізації виявився винятково чутливим до процентного вмісту Si , зменшення якого призводить до зміщення дна зони та основного максимуму у сторону низьких енергій зв'язку. Наявність інтенсивного максимуму у розподілі s -станів у цій частині зони і присутність s -станів за даними розрахунку парціальної густини в квазіцилінді дають підставу стверджувати, що електронна конфігурація атома кремнію у тернарних сполуках є проміжною між двома граничними sp^3 (конденсований) та s^2p^2 (атомарний) конфігураціями, яка за даними квантовомеханічного розрахунку для сполук формульного складу RM_2Si_2 становить $s_{1,2}^2p_{2,3}^2$.

6. У тернарних силіцидах, безструктурне високоенергетичне плато $SiL_{2,3}$ -смуги при переході до силіцидів трансформується у пік достатньо високої інтенсивності, збіг якого з $L\alpha$ -смугою

3d -перехідного металу та значна залежність його енергетичного положення від порядкового номера M-елемента свідчить про зв'язок між його генезисом та ступенем заселеності d -станів. Структура координаційних поліедрів атома найменшого розміру в сполуках ініціює значне перекриття хвильових функцій d -симетрії M -елемента та РЗМ зі сферою випромінюючого атома. Збільшення заселеності 3d -рівнів зумовлює більшу їх локалізацію, що в свою чергу зменшує вклад у високоенергетичну частину $SiL_{2,3}$ -смуги. Результат квантовомеханічного розрахунку вкладу електронів d -симетрії в інтенсивність $SiL_{2,3}$ -смуги свідчить про те, що у сполуках (YM_2Si_2 M = Fe, Co, Ni, Cu) та ScM_2Si_2 (M = Co, Ni, Cu) вклад електронів d-симетрії у випадку зі скандієм є вищим, що є результатом більш дифузного характеру хвильових функцій 3d -електронів.

7. Збільшення заселеності d -рівнів та пов'язане з цим процесом зміщення їх максимуму в середину валентної зони (збільшення енергії зв'язку) у сполуках RCu_2Si_2 та RCu_4Al_8 призводить до появи p -d -резонансу, внаслідок дії якого частина p -станів кремнію (алюмінію) виштовхується з області енергетичної локалізації d -станів міді. Ширина розщеплення p -густини становить 3,5 eV і практично не залежить від РЗМ, але зменшується при заміні Si на Al. Виявлено, що інтенсивність максимумів розщеплення KV -смуги чутлива до кристалічного поля, яке посилюється із зменшенням об'єму ґратки (перехід від сполук зі Sc до сполук з Y та Tb). Вперше встановлено, що p -d -резонанс може виникати у сполуках з нікелем, але в цьому випадку співвідношення між розщепленими максимумами p -густини кремнію є значно більшим. Розраховані рентгенівські емісійні смуги компонент показують, що відбувається розщеплення і p-густини R -елементу.

8. Виявлено, що в сполуках RCu_2Si_2 (R = Sc, Y, Ce) та RCu_4Al_8 (R = Y, Ce, Yb) ширина валентної зони зсувається, а максимум d -густини міді зміщується в сторону більших енергій зв'язку зі збільшенням величини електровід'ємності R -елемента, що сприяє відтягуванню електронної густини з атомів металοїду на атоми РЗМ.

9. На основі результатів рентгеноелектронної спектроскопії основних рівнів та аналізу відносних інтегральних інтенсивностей останніх емісійних смуг рентгенівського спектра компонент проведено оцінку зарядового стану атомів і встановлено, що практично у всіх тернарних інтерметалідах та бінарних галідах міді відбу-

вається збільшення електронної густини у міжферній області; виняток складають сполуки ScCe_2Si_2 , ScCeSi , де вклад йонної складової у хімічний зв'язок є значним.

10. На основі вимірювань рентгенівських $\text{Ce}(\text{Yb})\text{L}_3$ -спектрів, рентгенелектронних спектрів остовних рівнів церію та температурної залежності магнітної сприйнятливості вивчено вплив Zd -перехідного елемента на формування нестабільності іонів Ce та Yb в сполуках RM_4Al_8 ($R = \text{Ce}, \text{Yb}$; $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) і показано, що в RCu_4Al_8 підгратка Ce утворює Кондо-систему ($\nu_{\text{Ce}} = 3,0$), а Yb -валентно-нестабільні стани з ефектом резонансу конфігурацій Yb^{2+} і Yb^{3+} ($\nu_{\text{Yb}} = 2,5$); заміна Cu на Mn та Fe ініціює валентну нестабільність Ce : $\nu_{\text{Ce}} = 3,18(\text{Mn}); 3,28(\text{Fe})$ і стабілізує магнітний стан Yb^{3+} .

11. Встановлено, що досліджені тернарні силіциди за магнітними властивостями формують три основні групи. До першої входять сполуки, температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ яких задовільняє закон Кюрі-Вейса ($R_2M_3Si_5$), магнітний момент на атомах M -елемента ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) внаслідок зменшення незкомпенсованої спінової густини відсутній; другу групу утворюють силіциди з немагнітними (R^{3+}) атомами R -елемента $\text{Y}(\text{Lu})_2M_3Si_5$, $\text{Y}(\text{Lu})\text{CoSi}_2$, $\text{Y}(\text{Lu})M_2Si_2$ (парамагнетик Паулі), і, нарешті, до третьої віднесено силіциди з магнітоупорядкованими підгратками M -елемента (ScFeSi_2 , LaMn_2Si_2 та RCo_9Si_4). Сполуки нового структурного типу RCo_9Si_4 ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{ Tb}$) володіють аномально високими температурами Кюрі (500 K) при малих значеннях магнітного моменту ($0,4\mu_B$), що пояснюється появою феромагнітних кластерів з атомів Co . Заміна R -елемента цирконієм в ізоструктурних сполуках не впливає на характеристики їх магнітного стану.

12. На основі результатів рентгеноспектрального та рентгеноелектронного дослідження вперше встановлено ряд закономірностей зміни електронної структури гранатів типу $R_3\text{Ga}_5\text{U}_{12}$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$);

а) показаво, що координозані киснем іони галію, знаходячись в октаедричних та тетраедричних положеннях, мають різну заселеність p -орбіталей, яка відображається появою тонкої структури на рентгенівських емісійних смугах;

б) заміна R -елемента при збереженні симетрії і кристалічної ґратки гранатів впливає на енергетику електронних станів p -симетрії кисню та галію, що при збільшенні заселеності f -рівнів призводить до посилення їх енергетичного перекриття;

в) виявлено істотну відмінність між 4d-спектрами емісії R-елемента в гранатах та оксидах R_2O_3 , що викликана зміною характеру хвильової функції в області перекриття $5p$ -станів з $2s$ -станами кисню та трансформацією характеристик ефективного потенціалу 4f-електронів внаслідок збільшення координаційного числа атомів R-елемента по кисню з 6 в оксидах до 8 у гранатах.

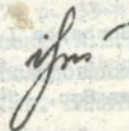
ОСНОВНІ МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В
НАСТУПНИХ РОБОТАХ

1. Кавич І.В., Антонович Р.А., Щерба І.Д. Структура рентгеновських K- і L-полос галлія і германія в спектрах галлідів і германидів титана. // УЖ., 1978. 23. №9. с.1465-1468.
2. Щерба І.Д. Про структуру L-смуг галію в спектрах галідів цирконію // Електр. власт. тверд. тіл. Вісник ЛДУ. 1978, №13. с.83-86.
3. Кавич І.В., Антонович Р.А., Щерба І.Д. Рентгеноспектральное исследование галлидов кобальта. // В кн. Электронная структура переходных металлов, их сплавов и интерметаллических соединений. Киев: Наукова думка, 1979. с.159-162.
4. Котерлин М.Д., Щерба І.Д., Луцив Р.В., Ясницкий Р.И., Влияние переходного металла на электронную структуру соединений $SeGa_2Al_2$ // УЖ., -1980. -25, №2. -с.71-73.
5. Кавич І.В., Щерба І.Д. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры галлидов иттрия // ФММ. -1981. №51, 5. -с.962-965.
6. Дутчак Я.И., Кавич І.В., Гринь Ю.Н., Назарчук А.Б., Щерба І.Д., Яцк Б.Н. Рентгеноспектральное исследование галлидов ниобия Известия АН СССР, сер. физ. 1982, т.46, №4, с.818-822.
7. Гореленко Ю.К., Сколоздра Р.В., Дутчак Я.И., Щерба І.Д., Бодак О.И. Кристаллическая структура, рентгеновские спектры, магнитные и электрические свойства соединений $R_2Co_3Si_5$. УЖ. -1985. т.30. №2. -с.301-304.
8. Дутчак Я.И., Щерба І.Д., Яцк Б.Н. Рентгеновские спектры и электронная структура галлидов Ti , Zr и Hf . // УЖ. -1983. -28, №4. -с.559-563.
9. Дутчак Я.И., Щерба І.Д., Гореленко Ю.К. Рентгеновские спектры, химическая связь и электронная структура соединений $R_2Co_3Si_5$ ФТ. -1985. -т.27, №7. -с.2156-2163.

10. Щерба И.Д., Котерлин М.Д. Рентгеновские спектры, электронная структура и физические свойства соединений структурного типа CeGa_2Al_2 // В кн. Переходные металлы и их свойства. Под ред. Скрипника Ф., Щербы И., Ристича М. - Белград, САНУ, -1985. с.119-136.
11. Щерба И.Д., Николаев Л.И., Синюшко В.Г., Коба Т. Рентгено-спектральное исследование электронной структуры сплавов системы R-Fe-Si. // Металлофизика. -1985. т.7. №1. -с.106-108.
12. Shcherba I., Skrupnyk F., Vulichevich L. X-ray spectra and electronic structure of compounds $\text{R}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ and RCo_5Si_3 type. // In zbornik materijala XXIX Jugosl. Konf. o electr. NIS. 1985. Sveska / part XI. Beograd. p. 17-25.
13. Щерба И.Д. Электронная структура галлидов переходных металлов. // В кн. Переходные металлы и их соединения. Белград: 1985. с. 57-76.
14. Skrupnyk F., Shcherba I., Ristic M. Electronic band structure of nickel oxide // Zbornik Mat. XXIX Jug. Konf. БТАН. Nis. Sveska / part II. 1985. p. 11-17.
15. Дутчак Я.И., Гореленко Ю.К., Щерба И.Д., Слабковский И.С. Электронное строение и магнитные свойства соединений RCoSi_2 В кн.: Физика магнитных явлений. -Иркутск. 1986. с.109-113.
16. Shcherba I.D., Gorelenko Y., Dutchak Ya., Ristic M. X-ray spectra and electronic structure of $\text{R}_2\text{M}_3\text{Si}_5$ compounds. J. of the Less-Common Metals. 1986. -123. p.85-88.
17. Трофимова В.А., Гореленко Ю.К., Щерба И.Д. Рентгеновские спектры и электронная структура соединений типа $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$. ФММ. -1987. -т.63. вып.5. с.880-884.
18. Ristic M., Dutchak Ya., Shcherba I., Gorelenko Y. Crystal structure, x-ray spectra of system R-Co-Si Bull. VCI de l'Academic Serba des sciences et des Arts de des sciences fech. -1987. -27. p. 33-43.
19. Дутчак Я.И., Носенко А.Е., Щерба И.Д., Ридош М.С. Рентгено-спектральное исследование электронного строения галлиевых гранатов. УФЖ. Деп. ВИНТИ. 1987. №6902. -В87. с.8.
20. Shchrba I., Nikolaev L., Ristic M. X-ray spectra and Chemical bond of Fe-R-Si alloys. // Science of sintering. 1987. -19. N2. -p. 101-105.

21. Носенко А.Б., Рідюш М.С., Щерба І.Д. Електронна будова самарій-галієвого гранату // Вісник ЛДУ. сер.фіз. -1987. с.84-88.
22. Щерба І.Д. Рентгеновская спектроскопия тернарных интерметаллических соединений на основе переходных металлов. В кн. Квантовая химия и спектроскопия твердого тела. Свердловск. ИМФ. 1987, с.65-71.
23. Ристич М.М., Дутчак Я.И., Щерба І.Д. Стабильность, превращения и фазовые равновесия в металлических системах // Белград: САНУ. -1988. -129с.
24. Щерба І.Д., Николаев Л.И., Герман Н., Рентгеновские спектры и химическая связь в соединениях системы Zr-Co-Si. Металлофизика. -1989. т.11, №4. -с.87-88.
25. Бодак О.И., Гореленко Ю.К., Сколоздра Р.В., Щерба І.Д., Яровец В., Туркевич Л.О., Новые ферромагнетики RCo_9Si_4 с высокими температурами Кюри // УФЖ. Деп. ВИНТИ. -1989. 04.04. №2154 -10 с.
26. Щерба І.Д., Котур Б.Я. Рентгеновские спектры, химическая связь и электронная структура ScM_2Si_2 ($M = Fe, Co, Si$). // Кристаллография. -1990. -т.35. вып.1. с.223-225.
27. Щерба І.Д., Кравченко И.И., Сенкевич А.И., Синюшко В.Г., Добрянская Л.О., Котур Б.Я., Котерлин М.Д. Рентгеновские спектры и электронная структура соединений ScM_2Si_2 ($M = Ce, Cu$). Металлофизика. - 1990. -т.12. №5. -с.115-117.
28. Дутчак Я.И., Щерба І.Д., Ридюш М.С., Степанов А.С., Шулаков А. Носенко А.Е. Электронное строение галлиевых гранатов $R_3Ga_3O_{12}$ ФТТ. -1990. -т.32. №2. -с.610-612.
29. Щерба І.Д., Добрянська Л.О. Особливості електронної будови тернарних силіцидів скандію // Вісник ЛДУ. Твердотільна електроніка 1990, 23. с.47-51.
30. Котерлин М.Д., Морохівський Б.П., Щерба І.Д., Луців Р.В. Особливості міжелектронних кореляцій в металічних системах з валентно-нестабільним ітербієм. // Доп. АН Укоаїни. -1991. №5. с.56-58.
31. Koterlin M.D., Morokhivski B.S., Shcherba I.D., Živkovich Ij. New Ce Kondo Lattices in compounds of the systems Ce-Ni(Co)-Ga(Al) // J. Serb. Chem. Soc. -1991. -56(12). -p. 733-737.

32. Немошкаленко В.В., Щерба І.Д., Кравченко І.І., Котерлин М.Д., Шпак А.П., Ярьсько О.М. Електронно-енергетична структура сполук RCo_2Si_2 ($R = Y, Sc, Ce$) // Доп. АН України. -1992. №8 с. 80-83.
33. Щерба І.Д., Кравченко І.І., Шпак А.П., Кушнір А.П., Котерлин М.Д. Валентное состояние ионов церия и итербия в соединениях со структурой $TmMn_{12}$ // Металлофизика. -1992. -14. №6. -с.3-6.
34. Shcherba I., Ridosh M., Sinyushko V., Ristich M. The peculiarities of the emission spectra of gallium garnets. // J. All. of Compound -1992. -179. -p.137-140.
35. Сичевич О.М., Гринь Ю.Н., Щерба І.Д., Терлецкая Е.Э., Котерлин М.Д. Структура и физические свойства соединения $YCo_{0.6}Ga_{2.4}$. ФММ. -1992. вып.6. с.156-157.
36. Щерба І.Д., Книженко Л., Гореленко Ю.К., Кушнір А.П. Рентгеновские спектры и магнитные свойства соединений RMn_2Si_2 ФММ. 1992. 12. с.143-145.
37. Shcherba I.D. X-ray spectra electronic structure and valance state of R-M-X systems. International confere. of the physics of trans. metals. ISPTM-92. Darmstadt. Germany. 1992. p.117.
38. Синкевич А.И., Щерба І.Д., Гринь Ю.Н., Назарчук А.Б. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное строение галлидов меди // Металлофизика. -1992 №10 -с.37-43.
39. Котерлин М.Д., Морохівський Б.С., Щерба І.Д., Герман Н.В. Електронний стан церію та ітербію і явища переносу в сполуках типу RM_4Al_8 . // УЖ. 1993. -т.33. №2. с.262-267.
40. Разумов О.М., Щерба І.Д., Котур В.Я., Кушнір А.П. Мессбауерські спектри потрійних сполук системи $Sc - Fe - Si$. УЖ. 1993. т.38. №6. с.99-102.





AB 27.33

AB 27.332