

Національна академія наук України
Інститут металофізики

На правах рукопису
УДК 537.531.:539.21

УВАРОВ Віктор Миколайович

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ
БУДОВИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ
ТА СТРУКТУРНОПОДІБНИХ НИЗЬКОВИМІРНИХ СПОЛУК**

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

*Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня доктора
фізико-математичних наук*

Київ 1996

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті металофізики НАН України

Науковий консультант: акад. НАН України

Не

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00754280 (Q)

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор
Нестеренко Б. О.

доктор фізико-математичних наук, професор
Шияновський В. І.

доктор фізико-математичних наук
Кучеренко Ю. М.

Провідна організація: Львівський державний університет
ім. Ів. Франка

Захист відбудеться "27" березня 1996 р. о 14 год.
на засіданні Спеціалізованої Вченої Ради Д 01.75.02 при Інституті
металофізики НАН України за адресою:
252680, ГСП, Київ 142, бульвар Академіка Вернадського, 36,
конференц-зал Інституту металофізики НАН України.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці
Інституту металофізики НАН України.

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірених печаткою
установи, просимо надсилати за адресою:
252680, ГСП, Київ 142, бульвар Академіка Вернадського, 36,
Інститут металофізики НАН України.

Автореферат розісланий "20" лютого 1996 р.

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

Вчений секретар
Спеціалізованої ради Д 01.75.02
кандидат фіз.-мат. наук

Мадатова

МАДАТОВА Е. Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Дисертацію присвячено дослідженню електронної будови кристалів низької вимірності різного походження: містящих мідь високотемпературних надпровідників (ВТНП) та металооксидів аналогів, шарових диселенідів ніобію та ренію, станідів металів першої перехідної групи. На основі створених та удосконалених рентгеноспектральних методик з використанням результатів, отриманих за допомогою рентгено- та фотоелектронної спектроскопії та квантономеханічних розрахунків, а також розвинутої інтерпретації експериментальних даних в дисертації досліджено закономірності формування енергетичних зон валентних станів, зарядові та в ряді випадків спінові стани атомів в залежності від атомного складу, кристалічної структури сполук, температур нагрівання зразків ВТНП та впливу на них малодозового γ та ультрам'якого рентгенівського випромінювання.

Актуальність теми. Серед різноманітності нових матеріалів, які необхідні для сучасної науки та техніки, важливе місце посідають сполуки низької вимірності. Речовини цього типу можуть бути схарактеризовані значною міжатомною взаємодією в межах певних, у меншому ступені пов'язаних між собою, структурних фрагментів. Такими можуть бути атомні шари, ланцюги або їх комбінації. Класичними представниками таких речовин є шарові та квазіодновимірні халькогеніди перехідних металів, різноманітні шарові сполуки графіту, низьковимірні органічні метали, напівпровідники та надпровідники, а нещодавно і містящі кисень ВТНП та оксиди їх аналогів. Специфіка хіміз'язків та похідні від них особливості структурного стану цих сполук зумовлюють рідкісну сукупність їх фізичних властивостей, які в ряді випадків не мають відомих аналогів. Зокрема, провідні, магнітні, термодинамічні, надпровідні та багато інших характеристик таких об'єктів володіють високими ступенями анізотронії, які спроможні досягати багатьох порядків. В цих сполуках виявляється багатий спектр фазових перетворень, а надпровідний стан в таких системах є неординарним та характеризується рядом особливостей, які не притаманні звичайним трьохвимірним надпровідникам. Все це робить сполуки зниженої вимірності дуже цікавими об'єктами в фізиці та хімії твердого тіла та викликає до них великий теоретичний та практичний інтерес.

Згадані та інші різноманітні властивості речовин в значному ступені визначаються їх електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей формування електронної будови вже

існуючих сполук із структурною анізотропією є найважливішим етапом у розробці методик синтезу нових матеріалів аналогів з заданими характеристиками. Вивчені у даній роботі кристали зниженої вимірності з родин оксидів та шарових діхалькогенідів перехідних металів, незважаючи на ряд своїх специфічних рис, можуть бути поєднані однією загальною для них особливістю: або вони самі володіють властивістю високотемпературної надпровідності, або мають відношення до ідеї її реалізації. Теорія електронної будови цих сполук досі залишається незавершеною. Ця обставина пов'язана перш за все з відсутністю переконливих та систематизованих даних про характер міжатомної взаємодії, зарядові та спінові стани атомів, енергетичний розподіл валентних електронів різних симетрій та інших характеристик електронної структури. Ще в меншому ступені виявляються розробленими основи електронної будови та хімічного зв'язку станидів 3d-металів, які містять у своєму складі графітоподібні або цільноспакзовані шари з атомів олова. В даному випадку навіть залишається необгрунтованою в повній мірі належність станидів до кристалів зниженої вимірності.

Мета та задачі роботи. Основною метою даної роботи було вивчення особливостей та встановлення закономірностей електронної будови, пошук її кореляцій з фізико-хімічними характеристиками кристалічних систем низької вимірності: оксидних ВТНП та їх аналогів, шарових діселенідів ніобію та ренію, станидів 3d-металів.

Конкретно у дисертації вирішувались такі основні наукові задачі:

1. Дослідження закономірностей формування валентних енергетичних зон, характеру хімічних зв'язків, зарядових станів атомів у вивчаємих низьковимірних сполуках.
2. Виявлення ефектів впливу атомного складу на електронну будову вивчаємих кристалів.
3. Дослідження впливу зовнішніх дій (малодозове γ та рентгенівське опромінення, охолодження нижче T_c) на електронну будову містящих вісмут, ітрій та талій ВТНП сполук.
4. Пошук кореляцій поміж характеристиками електронної будови та фізико-хімічними властивостями вивчаємих об'єктів.
5. Обгрунтування шарової будови станидів заліза, кобальту та нікелю.

Наукова новизна У процесі виконання дисертаційної роботи на основі модернізованої рентгеноспектральної апаратури створено високоефективну автоматизовану систему реєстрації та обробки рентгенівських емісійних спектрів низьковимірних сполук; розвинуто інтерпретацію експериментальних даних. У сполученні з рентгено- і фотоселекtronними вимірами, а також з залученням квантовомеханічних розрахунків електронної структури вивчаємих сполук проведено систематичне дослідження електронної будови широкого ряду низьковимірних кристалів та вперше отримані такі основні наукові результати:

- встановлено структуру валентної зони містящих мідь ВТНП, оксидів їх аналогів, шарових діхалькогенідів та станидів перехідних металів;
- показано, що прецизійні виміри інтенсивностей та енергетичних положень рентгеноспектральних смуг 3d-металів та кисню можуть бути ефективно використані при оцінках змін зарядових станів їх атомів у сполуках з перемінним складом;
- встановлено, що будова валентних смуг та зарядові стани атомів у ряді структурноподібних (високотемпературним надпровідникам) оксидів та самих ВТНП близькі, що однією з причин підвищення зарядової густини на атомах кисню у оксидах перехідних металів є створення у них кисень-кисневих зв'язків;
- виявлено механізм зарядового спряження у лантанстронцієвих ВТНП та знайдено взаємозв'язок значень T_c з зарядовими станами атомів міді та ступенем взаємодії атомів кисню з оточенням - максимум T_c характеризується найбільшою нестабільністю зв'язків атомів кисню з кристалічною ґраткою та найбільшим зарядом атомів міді;
- показано, що стан окислення атомів міді у серії містящих ітрій металооксидів перемінного складу $Y_{1-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ (або $x=0$, або $\delta=0$) корелює із значенням T_c ;
- досліджено електронну будову структурноподібних високотемпературним надпровідникам оксидів $Y_2Cu_2O_{5-x}S_x$ та запропоновано механізм пригнічування надпровідності у системі ітрієвих 123 ВТНП при легуванні останніх атомами сірки;
- встановлено, що ступінь делокалізації валентних електронів атомів кисню на хімічні зв'язки у складі ряду досліджених містящих лантан та ітрій металооксидів, а також деяких інших оксидів перехідних металів з високою концентрацією кисню перевершує таку у бінарних оксидах 3d-металів;

- у зразках вісмутових ВТНП складу $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, підданих дії малодозового у та ультрам'якого рентгенівського випромінювання золотого аноду рентгенівської трубки, віднайдено підвищення ступеню окислення атомів міді та атомного упорядкування - факторів, які сприяють зростанню значень T_c ;
- у надпровідних фазах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ та $\text{Ti}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ віднайдено виникнення додаткової $\text{Cu}3d$ електронної густини у валентній зоні, яка локалізована переважно у області до -3.0 eV від рівня Фермі;
- вказано можливі причини невиникнення високотемпературної надпровідності у системі оксидів змінного за киснем складу $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$; показано, що відносно до останніх ряд оксидів $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ характеризується у цілому більш високим ступенем окислення атомів міді та більшою його чутливістю до ефектів кисневого добування;
- віднайдено, що зарядові та спінові густини на атомах, будова валентної зони та локальні парціальні густини електронів на рівні Фермі залежать від атомного складу шарових кристалів $\text{Re}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Se}_2$;
- запропоновано та обґрунтовано модель шарової будови станидів заліза, кобальту та нікелю, у якій їх електронна та просторова структура уподібнюється до тієї, що має місце у багатоядерних хімічних комплексах із зв'язками метал-метал, переносом сумарної електронної густини на атоми $3d$ -металу та сітками з атомів олова як двомірнопротяжні ліганди;
- у системі досліджених станидів вивчено зміни у розподілі локальних парціальних електронних станів у валентній зоні, у зарядових станах атомів, у характері міжатомних хімічних зв'язків, супроводжуючі взаємні структурні переходи поміж решітковими типами CoSn , NiAs , CuAl_2 ;
- віднайдено кореляцію температур плавлення станидів заліза, кобальту та нікелю, залежних від концентрацій перехідного елементу, з густиною його $3d$ -електронів поблизу рівня Фермі.

Розроблені у даній дисертаційній роботі технічні комплекси реєстрації та обробки рентгенівських емісійних спектрів, оригінальні методи їх отримання, сформульовані та обґрунтовані наукові положення та висновки складають основу нового наукового напрямку - рентгенівська емісійна спектроскопія та електронна будова високотемпературних

надпровідників та сполук аналогів з низькою вимірністю кристалічних ґраток.

Основні наукові положення, які виносяться на захист:

1. У ВТНП, містящих мідь, та оксидах аналогів локальні парціальні густини електронів на рівні нульових значень їх енергій зв'язку малі, біля стелі та дна валентної зони розташовані, відповідно, у основному $O2p$ та $O2s$ стани, сильно гібридизовані атомні стани локалізовані у проміжній енергетичній області. Ступені окислення атомів міді у оксидах залежать від їх складу, та для сполук з надпровідністю корелюють із значеннями T_c .
2. Малодозове опромінення у та ультрам'якими* рентгенівськими квантами вісмутових (2223) ВТНП сприяє атомному упорядкуванню та підвищенню ступеню окислення атомів міді у їх складі. Перехід містящих ітрій та талій ВТНП у надпровідний стан супроводжується зростанням густини $Cu3d$ електронів у валентній зоні у основному за рахунок станів, розташованих у енергетичній зоні декількох електронвольт від рівня Фермі.
3. Перехід від металевого ніобію до його диселеніду та до похідних останнього з ренієм супроводжується суттєвим зменшенням енергій зв'язку валентних електронів ніобію та значним підвищенням їх густини на рівні Фермі. Уведення атомів ренію у мітрицію диселеніду суттєво впливає на структуру валентної смуги сполук, приводить до змін електронних (та спінових на Nb) густин на атомах селену та ніобію.
4. Характер міжатомних взаємодій у станидах з кристалічними ґратками $CoSn$, $NiAs$ та $CuAl_2$ аналогічний до маючого місце у багатоядерних комплексах з метал-метал зв'язками та переносом електронної густини на атоми перехідного елементу, в яких сітки з атомів олову відіграють роль двовимірних протяжних лігандів. Зарядові стани атомів олову, просторова локалізація електронів у Sn шарах, йонність зв'язків олово- $3d$ метал залежать від структури сполук та їх складу. Температури плавлення станидів корелюють з густиною $3d$ електронів перехідного металу на рівні Фермі.

Наукова та практична цінність. Результати, отримані у цій роботі, визначають нові уявлення про закономірності формування електронної структури основних типів ВТНП з міддю, окислів їх

аналогів, шарових дихалькогенідів та станидів перехідних елементів.

Вони можуть бути використані у створенні електронної теорії низьковимірних сполук вказаних типів та, зокрема, у створенні теорії високотемпературної надпровідності. Крім цього, вони складають необхідну основу в удосконаленні та розробці методів цілеспрямованого синтезу нових матеріалів зниженої симетрії - аналогів до вивчених у цій роботі. Зокрема, отримані дані про кореляцію зарядових станів атомів міді зі значеннями T_c , при вимозі підвищення останніх, вказують на необхідність забезпечення умов синтезу ВТНП, які сприяють підвищенню ступенів окислення атомів міді. Прикладне значення має також розроблений у дисертації комплекс технічних, програмних та методичних засобів, націлених на рентгеноспектральне дослідження електронної структури речовин.

Ступінь достовірності отриманої інформації забезпечувалась коректною методичною постановкою експерименту, залученням для інтерпретації та цілей дослідження добре апробованих квантовомеханічних схем розрахунків електронної будови кристалів та даних інших незалежних експериментальних методик, а також внутрішньою безсуперечністю одержаних результатів та запропонованих моделей.

Особистий внесок дисертанта в отримані результати міститься в наступному:

постановка цілей та задач досліджень, визначення шляхів їх вирішення; розробка вузлів та конструкцій використовуваних у експериментах приладів, створення ідеології та алгоритмів їх автоматизації, написання основних програмних блоків, розробка методик досліджень; проведення експериментів та квантомеханічних розрахунків або керівництво їми, аналіз та інтерпретація отриманих даних.

Основні ідеї, наукові висновки та положення, які винесені на захист, належать особисто автору.

Апробація роботи. Основні результати дисертації опубліковані у 33 роботах, доповідались та обговорювались на XV науковій конференції аспірантів та молодих дослідників ІПМ АН УРСР (Київ, 1981 р.), Республіканській школі-семінарі "Рентгенівські та рентгеноелектронні спектри металів та їх сполук" (Одеса, 1980 р.), IX, X, XI Всесоюзних школах-семінарах "Рентгенівські та електронні спектри та хімічний зв'язок" (Новоросійськ 1985 р., Одеса, 1986 р., Івано-Франківськ, 1989 р.),

XIII, XIV, XV Всесоюзних нарадах з рентгенівської та електронної спектроскопії (Львів, 1981 р., Іркутськ, 1984 р., Ленінград, 1989 р.), II, III Всесоюзних конференціях по ВТНП (Київ, 1989 р., Харків, 1991 р.), IX Міжнародній конференції "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics" (Ганаї, Гоніолулу, 1989 р.), XV Міжнародній конференції "Intern. Sympoen. Engineer. Conf. (ICEC-15)" (Генуя, Італія, 1994 р.), Міжнародному семінарі "Anharmonic Properties of High - T_c Suprates" (Блед, Словенія, 1994 р.), Міжнародній конференції "Condensed Matter and Materials Physics (CMMP 94)" (Кембридж, Англія, 1994 р.), VI Міжнародній конференції "Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'95)" (Монтр'ю, Швейцарія).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 33 наукових працях, три з яких є оглядами. Усі результати опубліковані у провідних наукових журналах України, колишнього СРСР та закордонних, а також у збірниках, книгах та матеріалах семінарів, нарад та конференцій у тому ж числі й міжнародних.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, основних результатів та висновків, переліку використаної літератури. Робота викладена на 335 сторінках машинописного тексту, містить у собі 101 малюнок та 26 таблиць. Перелік літератури складається з 406 найменувань вітчизняних та закордонних авторів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі до дисертації обгрунтована актуальність вибраного напрямку досліджень, коротко розглянутий стан проблем, сформульовані мета та задачі, новизна роботи, основні положення, які виносяться на захист, наукова та практична цінність одержаних результатів.

У першому розділі, який носить характер огляду, розглядаються просторова будова та деякі фізичні властивості структурно анізотропних сполук або аналогічних, які вивчаються в дисертації. Аналізується вплив складу, зовнішніх дій (нагрівання, тиск, опромінення) на структуру та властивості високотемпературних надпровідників, шарових діхалькогенідів та станидів перехідних металів. Головна увага приділяється

з'ясуванню взаємозв'язків фізико-хімічних властивостей із структурними особливостями сполук, зокрема з такими факторами, як вимірність ґратки, наявність в ній фрагментів певного сорту, ступінь її досконалості, ефекти атомних заміщень, довжини міжатомних зв'язків та з іншими.

Високотемпературні металокислині надпровідники є сполуками, які кристалізуються в складні кристалічні структури. Але, не зважаючи на унікальність властивостей, їх загальні структурні аспекти можуть бути висловлені в добре відомих концептуальних термінах звичайної кристалохімії, а саме: структури, які містять в собі шари, блоки з груп шарів, атомна координація, усереднені формальні стани окислення атомів та ін. Значна кількість систем досі не повністю схарактеризована; зокрема, стосовно стехіометрії та деталей можливої суттєвих для надпровідності, такі як аніонне, катіонне та вакансійне упорядкування, структурні модуляції, дефекти та ін. Вказані обставини в більшості пов'язані з відсутністю добре впорядкованих монокристалів або монофазних порошкових зразків, з обмеженою роздільною здатністю дифракційних методів та ін. Існують кореляції T_c з деякими структурними особливостями ВТНН. Такі кореляції, корисні з точки зору розуміння механізмів високотемпературної надпровідності, поки що не є універсальними, можливо через відсутність вичерпних відомостей про структури, склад, електронну будову та інші властивості ВТНН. Шарові діхалькогеніди перехідних металів мають загальну формулу TX_2 , де Т-атом перехідного металу IVB, VB або VIB групи періодичної таблиці елементів, а Х-один з халькогенів: сірка, селен або теллур. Структура шарових діхалькогенідів може бути подана трьохшаровими сендвічами (следами) Х-Т-Х, які слабо пов'язані один з одним силами типу Ван-дер-Ваальса. В межах слебу атоми Х- та Т- сорту взаємодіють іонікоковалентно та створюють двохвимірну гексагональну ґітку. Існує припущення, що на основі діхалькогенідів перехідних металів можливе створення речовин, які володіють властивістю високотемпературної надпровідності. Станиди елементів групи заліза містять в собі графітоподібні або цільноспаковані (або близькі за будовою до них) шари з атомів олову. Такі сплави служать основою для численних дефектних та заповнених похідних структур. Вплив особливостей просторової будови згаданих станидів на їх властивості і, зокрема, на електронну структуру, практично залишається не дослідженим.

Другий розділ роботи присвячений методикам дослідження електронної структури низьковимірних сполук. Аналізуються можливості методів високоенергетичної спектроскопії* у вивченні електронних властивостей речовин, способи та заходи інтерпретації рентгенівських емісійних спектрів, обговорюються питання стійкості металоксидних сполук до дії рентгенівського випромінювання та вакуума. Тут також розглядаються питання, пов'язані з глибиною виходу рентгенівського випромінювання зі зразків, які досліджуються. Заключна частина розділу присвячена математичним аспектам обробки експериментально одержаних рентгенівських емісійних спектрів та опису створеної автоматизованої системи їх реєстрації - комплексу САРФ - JEOL.

Для розв'язання поставлених в роботі завдань в найбільшому ступені прийнятною визнана рентгенівська емісійна спектроскопія. Розвитку та удосконаленню її методів у дисертації приділено особливу увагу. Для отримання вторинних спектрів К-серії атомів 3d-металів використані реконструйовані рентгенівські спектрографи ДРС-2. Модернізація приладів здійснена з метою підвищення інтенсивності первинного рентгенівського випромінювання* та містилась у створенні потужних джерел живлення та у розробці конструкції спеціального обладнання для використання в приладах запаяних рентгенівських трубок типу БХВ-7,9 з різними анодами. Гранично допущені навантаження по струму та напрузі на ці трубки дозволили в декілька разів скоротити час експозиції, який у звичайних умовах часто (під час отримання, наприклад, малоінтенсивних $K\beta_{2,5}$ смуг 3d-металів) сягав декількох сотень годин. Ультрам'які рентгенівські спектри ($\sim 25.0 \text{ \AA} \geq \lambda \geq \sim 5.0 \text{ \AA}$) реєструвалися на спектрометрі САРФ-1. Розроблено та створено високостабілізоване джерело живлення (напруга до 12.0 кВ, струм до 2.0 А) для рентгенівської трубки спектрометра. Досягнуті рівні (менш ніж 1%) стабілізації напруги та анодного струму, значна потужність джерела дозволили, зокрема, з високою надійністю проводити вимірювання відносних інтегральних інтенсивностей та положень рентгенівських спектрів речовин, що вивчаються.

Тестування за денситометричними характеристиками, зернистістю та чутливістю до рентгенівського випромінювання дозволило вибрати найкращі сорти фотоплівки, що використовуються як детектори довгохвильових спектрів, - такими

* Характеристичні утрати енергій електронів, зворотня фотоemisсія (в тому ж числі рентгенівські ізохромати), квантовий вихід електронів, рентгенівська, рентгено та фотоелектронна спектроскопія.

виявились "Qrwo-64" та "Qrwo-65". В якості детектора ультрам'яких спектрів використаний працюючий в пропорційному режимі аргон-метановий лічильник. Залежність амплітуди вихідного сигналу від енергії квантів, що реєструються, при такому режимі дозволяє дискримінувати корисний сигнал від низькоамплітудного шуму та від сигналу рентгенівських промінів, відбитих кристалом-аналізатором у найвищих порядках, що суттєво покращує якість спектрів.

Актуальним питанням під час розробки методики дослідження ВТНП та їх аналогів виявився вибір матеріалу аноду рентгенівської трубки спектрометру САРФ-1. Звичайний Cu-анод виявився неприйнятним через високу інтенсивність його розсіяного випромінювання, яке накладається на спектри атомів міди у складі досліджених речовин. Спроба виготовити аноди з других металів показала, що їх вибір обмежено величиною теплопровідності матеріалів, що використовуються. Матеріалом, спроможним витримувати робочі режими рентгенівської трубки, виявився алюміній. Інші метали (були випробовані Cr, Ni, Ag, Au) можуть бути використані у вигляді електролітично осадженої на поверхню мідного аноду плівки товщиною приблизно 10÷50 мкм. Виявилось, що випромінюванням Al- та Cr-анодів найбільш ефективно збуджуються відповідно CuL_{α} та $OK\alpha_{1,2}$ -спектри при низькій робочій напрузі трубки. Остання обставина суттєво знижує радіаційне навантаження на зразки, які досліджуються, що виявляється важливим під час роботи з ВТНП матеріалами. Універсальним, який задовільняє близько усім вимогам експерименту, виявився анод виготовлений з срібла з його використанням і був отриманий основний об'єм результатів. Аналогічна пошукова робота проведена під час вибору трубок серії БХВ з різного роду матеріалами їх анодів.

Для вибору оптимального кристала-аналізатору, який володіє достатньою світлосилою та роздільною здатністю в ультрам'якій області довжин хвиль, проведено дослідження спектральних характеристик синтетичних кристалів KAP, RbAP, CsAP, NH_4AP^* . Виявлено повну відсутність інтенсивності рентгенівських спектральних ліній в непарних порядках відбиття від кристалу NH_4AP . У парних порядках відбиття цей кристал володіє достатньою світлосилою та роздільною здатністю, набагато кращою, ніж у інших органічних кристалів, яка порівнюється з роздільною

* Синтезовані в ІК АН СРСР в групі низькотемпературної кристалізації, яка очолюється к.х.н. Г. С. Беліковою.

здатністю дифракційних ґраток. Однак, після проведених досліджень з кристалом NH_4AP виявились сліди його радіаційного розкладання, що й заважало використовувати такий кристал у цій роботі. В результаті проведення пошукових досліджень оптимальним для вирішення поставлених у цій роботі задач визнано кристал RbAP . Аналогічне тестування проведено і для монохроматорів, які використовувались у спектрографах ДРС-2. У залежності від елементів, які досліджувались та конкретної мети в якості згаданих частіше за все використовувались платівки кварцу (плоскості 1340 та 1010) та слоюди (001). Згинання кристалів проводилось в два етапи: на першому - кристали юстувались у видимому світлі, а на другому - безпосередньо в приладах у рентгенівських променях. Усе це та оптимізація геометрії експерименту (вибір вхідних щілин, робочих апертур кристалів та ін.) забезпечили високу роздільну здатність апаратури, що дозволило в багатьох випадках виявити багату тонку структуру рентгенівських емісійних спектрів досліджуваних сполук. Конструкція приладу САРФ-1 допускає безреперну реєстрацію спектрів з їх попереднім калібруванням по випромінюванню стандартних речовин. Точність відтворювання місцезнаходжень спектрів сягає при цьому величини ~ 0.02 еВ. Під час отримання спектрів усіх серій у "нормальному" стані речовин утримувачі зразків охолоджувались проточною водою та температура їх поверхні не перевищувала 40°C . Під час реєстрації $\text{CuLa}_{1,2}$ смуг від надпровідних фаз ВТНП, які містять іттрій та талій, зразки охолоджувались рідким азотом. Процес отримання спектрів на установці САРФ-1 та фотометрування "спектрограм", а також подальша обробка результатів вимірювань автоматизовані. Для цього спочатку на базі ЕОМ СМ 1420, а потім на базі персонального комп'ютера створено пакет програм керування спектрометром САРФ-1 та мікрофотометром "JEOL". В першому варіанті у функції блоку керування спектрометром входили приймання та декодування кодів Грея в обороти валу сканування, дескримінація та накопичування імпульсів у режимі з сталою часу накопичування, передавання команд зміщення та зупинки крокового двигуна від керуючої ЕОМ у САРФ-1 та інформації від САРФа в ЕОМ, виведення інформації на графобудівник та екран монітору. У варіанті з використанням персонального комп'ютеру ті ж функції керування реалізовані на стандартних та удосконалених блоках системи "САМАС" та спеціального виготовленого пристрою, який забезпечує обертання валу крокового двигуна. Подібні

інструментальні підходи та ідеологія використані під час автоматизації високоточного мікрофотометру "JEOL". Матзабезпечення експерименту містить пакет спеціально розроблених програм, які мають файлову структуру. Процедура обробки ультрам'яких спектрів передбачає обрізку фону, переклад спектрів в енергетичну шкалу із сталим кроком, їх усереднення та згладжування. Крім того, обчислюються положення центрів тяжіння та окремих компонентів спектрів, їх ширини та інтегральні інтенсивності. Під час обробки мікрофотограм ці операції доповнено процедурами виправлення спектрів на денситометричні характеристики фотоплівок, віднімання "хвосту" $K\beta_{1,3}$ лінії з $K\beta_{2,5}$ смуг, обчислювання відношень інтегральних інтенсивностей $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ ліній та визначення на їх основі електронних заселеностей валентних р-станів 3d металів.

Під час отримання ультрам'яких рентгенівських спектрів на спектрометрі САРФ-1 виявлено, що оксиди міді, які використовуються в якості модельних сполук, та ряд ВТНП розкладаються в процесі проведення експерименту. Зокрема, дифрактометричними методами, а також порівнянням $OK\alpha_{1,2}$ спектрів "свіжих", деградуючих зразків CuO та зразків з суміші CuO та Cu_2O встановлено, що у зразках CuO може створюватись фаза окислу Cu_2O . Деградація металоксидів $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ виявляється у короткохвиловому зміщенні центру тяжіння $CuLa_{1,2}$ смуг, що свідчить про зменшення ступені окислення атомів міді та зниження кількості атомів кисню у зразках. Як було встановлено згадані процеси проявляються після 40 хвилин експозиції "свіжих" зразків у рентгенівській трубці (вакуум $\sim 10^{-6}$ торр) приладу САРФ-1. Літературні дані про деградацію ВТНП, які містять La, Bi, Tl, та їх аналогів вказують на їх більшу стабільність. Але, щоб уникнути можливих перекручень у спектрах, які вносяться деградацією, зразки усіх речовин, які досліджувались, замінювались "свіжими" через ~ 20 хвилин експозиції, або її час не перевершував згаданого значення. Відзначимо, що вихідний елементний та фазовий склад досліджуваних металоксидів, діхалькогенідів та станидів контролювався рентгеноструктурно та рентгеноспектрально.

Глибина виходу ультрам'якого рентгенівського випромінювання із зразків оцінювалась за допомогою вимірювання інтенсивностей $OK\alpha_{1,2}$ спектрів від добре каліброваних плівок Ta_2O_5 товщиною від 50Å до 8000Å . Насичення інтенсивності

спектру кисню відбувалося при товщині плівок $\sim 5000 \text{ \AA}$. Літературні дані про глибини виходу $OK\alpha_{1,2}$ та $CuL\alpha_{1,2}$ випромінювань від зразків CuO , Cu_2O та ВТНП, які містять ітрій, вказали на близькі до згаданих значення - $\sim 5000+6500 \text{ \AA}$. Глибину виходу гранично жорсткого у наших вимірюваннях $CuK\beta_{2,5}$ випромінювання оцінено використовуючи відомі формули поглинання рентгенівських промінь для металевної міді та складає $\sim 100 \text{ мкМ}$. На підставі усієї сукупності даних зроблено висновок про те, що інформація про електронну будову ВТНП та інших сполук, досліджених у дисертації, відноситься до глибини, які перевищують 1000 атомних шарів, тобто відображає об'ємні властивості зразків.

Значення енергій зв'язку електронів кістякових та валентних рівней досліджених сполук отримані на електронному спектрометрі IEE-15 фірми "Varian". Поєднання спектрів в єдину енергетичну шкалу проведено з використанням даних про енергетичне положення внутрішніх емісійних рентгенівських ліній та виміряних (або існуючих у літературі) значень енергій зв'язку електронів кістякових рівней.

У третьому розділі розглянуті результати дослідження електронної структури окислів перехідних металів та ВТНП, які містять лантан. Розроблено методики, які дозволяють оцінювати зарядові стани атомів кисню та міді у їх сполуках. Одержані нові дані про будову валентних смуг, зарядові стани та характер хімічних зв'язків в серії згаданих речовин.

Проведені квантовомеханічні розрахунки* кластерів фрагментів різних симетрій окислів Cu_2O (C_{2v} , T_d) та CuO (D_{2h} , D_{2d}) методом $X\alpha$ розсіяних хвиль ($X\alpha(PB)$) показали, що загальна заселеність 4s-станів атомів міді в окислах CuO та Cu_2O не перевищують значення 0.2 ел./атом. Внесок цих станів в загальну інтенсивність $CuL\alpha_{1,2}$ -смуг дуже малий і складає приблизно 0.1%, у зв'язку з чим ці смуги відображають переважно 3d-електрони атомів міді. Також виявилось, що перехід від одного типу окисла до другого та симетрія кластеру практично не впливають на інтенсивності $CuLl$ ліній та відповідні до них матричні елементи переходів $3s \rightarrow 2p_{3/2}$. Крім цього, ці та відповідні $CuL\alpha_{1,2}$ -смукам матричні елементи обчислені в іонах міді методом Хартрі-Фока-Дірака-Слейтера в конфігураціях

* Тут і далі усі розрахунки в $X\alpha(PB)$ наближенні проведені за допомогою програми для ЕОМ, розробленою А. П. Ковтунюк у НДІ Фізики м. Ростова-на-Дону та удосконаленою А. В. Яресько в ІМФ НАН України.

$\text{Cu}3d^{10}(\text{Cu}^+)$ та $\text{Cu}3d^9(\text{Cu}^{2+})$, а також методом Хартрі-Фока-Дірака в конфігураціях $\text{Cu}3d^{10}4s^1(\text{Cu}^0)$ та $\text{Cu}3d^9(\text{Cu}^{2+})$. Виявлено, що обидва матричних елемента під час переходу до іону Cu^{2+} зростають не більш ніж на $\sim 1\%$. У зв'язку з розглянутими результатами зроблено висновок про те, що $\text{Cu}L1$ - внутрішня рентгенівська лінія сталої, яка не залежить від ефектів хімічних зв'язків, інтенсивності може бути використана в якості внутрішнього стандарту під час визначення ступеню окислення атомів міді у сполуках. Характеристикою, чутливою до зарядового стану атомів міді, є співвідношення інтегральних інтенсивностей $\text{Cu}L\alpha_{1,2}$ -смуг та $\text{Cu}L1$ -ліній ($\omega = I_{L\alpha_{1,2}}/I_{L1}$). Делокалізація валентних електронів з атомів міді супроводжується при цьому зменшенням згаданого співвідношення. В цій роботі значення ω нормовані на відповідну величину для чистого металу та в кінцевому вигляді аналізувалися величини $\omega = \omega_{\text{зразку}}/\omega_{\text{металу}}$. Через внутрішньоатомний характер $3s$ електронів вказана методика визначення зарядових станів атомів з очевидністю може бути перенесена і на сполуки з іншими $3d$ металами. Дійсно, в процесі вимірювання значень ω для бінарних оксидів Fe , Co , Ni та Cu виявлена тенденція, яка не має виключень, до зменшення величини ω під час збільшення ступені окислення атомів металу: так, для оксидів міді (Cu_2O та CuO) зростання формальної валентності Cu на одиницю призводить до зменшення ω на 23% . Встановлено також, що для елементів кінцю періоду (Co , Ni , Cu) збільшення ступенів їх окислення у складі тих самих оксидів супроводжується зсувом центрів тяжіння. (Ец.т.) $L\alpha_{1,2}$ -смуг металів у довгохвильовий бік. В роботі вжиті спеціальні заходи, які стабілізують можливий вплив на вказані характеристики ефектів самопоглинання $L\alpha_{1,2}$ -смуг та їх короткохвильових сателітів.

Кисень не має рентгенівської лінії, яку можна було б використати в якості внутрішнього стандарту з метою визначення заселеностей валентних $O2p$ оболонок. Однак, в якості характеристики, чутливої до змін згаданих величин, можна скористуватися хімзсувами $OK\alpha_{1,2}$ смуг. Модельний розрахунок одноатомних кластерів $[O]^m$ ($m = -2, -1, 0, 1, 2$) вказав на високоенергетичний (в області $m = -2.00, -1.96, -1.92, -1.88, -1.84, -1.80$ лінійний) зсув $OK\alpha_{1,2}$ смуг при збільшенні заряду на іонах кисню. Для експериментального обґрунтування цих результатів проведено дослідження $OK\alpha_{1,2}$ смуг у серії бінарних оксидів металів, які відрізняються ступенем участі валентних електронів атомів кисню у створенні хімзв'язків з оточенням. Делокалізація

електронної густини з іонів кисню в Ta_2O_5 , WO_3 , $\text{BaO}_2(\text{CuO})_2$ і особливо BaO_2 , який містить пероксидні іони з ковалентним зв'язком між атомами кисню, призводить до зростання величини енергії центру тяжіння $\text{OK}\alpha_{1,2}$ спектрів: великі значення Ец.т. зумовлені, як правило, зміщенням максимумів смуг в короткохвильовий бік, в область $h\nu \sim 526.0$ еВ. Вказані ефекти добре ілюструються на прикладі детального дослідження спектрів та результатів $\text{X}\alpha(\text{PW})$ розрахунків окислів міді. Валентна зона станів оксиду CuO має трьохсмугову структуру: низькоенергетична та високоенергетична області приблизно рівних заселеностей сформовані переважно $2p$ станами атомів кисню, між ними розташовані $\text{Cu}3d$ стани. Підсмуги кисневих станів відображують відповідно зв'язуючі та антизв'язуючі мідькисневі взаємодії. Останні, подані в більшості $\text{Cu}3d$ станами, формують і стелю валентної зони окисла Cu_2O , тоді як біля її дна розташовані переважно $\text{O}2p$ стани. Трансформація зв'язків кисню з ґраткою в CuO порівняно з Cu_2O зумовлюється значним зростанням інтенсивності (а в розрахунку $\text{O}2p$ внесків) у короткохвильовій області (~ 526.0 еВ) $\text{OK}\alpha_{1,2}$ спектрів. Аналіз міжатомних взаємодій вказує при цьому, що згадані зміни зумовлені в тому ж числі створенням у ґратці CuO кисень-кисневих зв'язків. Згаданий компонент на відмітці 526.0 еВ порівняльовно вузький та має максимальну інтенсивність в $\text{OK}\alpha_{1,2}$ смугах досліджених у роботі сполук з відносно високою концентрацією кисню (WO_3 , Ta_2O_5 , BaTiO_3), яка підвищує імовірність утворення $\text{O}-\text{O}$ зв'язків. Як показує аналіз структур такого типу оксидів, в них реалізуються подібні, як і у CuO , умови (менші міжатомні відстані та відсутність атомів, які заважають на лінії кисень-кисень) для створення $\text{O}-\text{O}$ зв'язків. Крім того, як правило, у такого типу оксидах енергії зв'язку $\text{O}1s$ електронів мають збільшені значення. Це, а також розглянуті вище результати, вказують на те, що однією з причин підвищення діркової густини на атомах кисню в оксидах перехідних елементів з його відносно високою кількістю є створення у сполуках кисень-кисневих зв'язків. Існуванням цих зв'язків частково пояснено підвищений (порівняно з оксидами, які містять у своєму складі іони O^{2-}) ступінь делокалізації валентних електронів атомів кисню на зв'язки в модельному оксиді Y_2BaCuO_5 . Стан окислення атомів міді в цьому оксиді, визначений за допомогою значень μ , виявився рівним $+2$. Спільне використання розрахункових та рентгеноспектральних даних дозволило встановити будову валентної зони цього оксиду. Стелю його

валентної зони сформовано 2р станами атомів кисню, електрони яких приймають участь у створенні антизв'язуючих мідь-кисневих зв'язків; область енергетично більш глибоких станів може бути

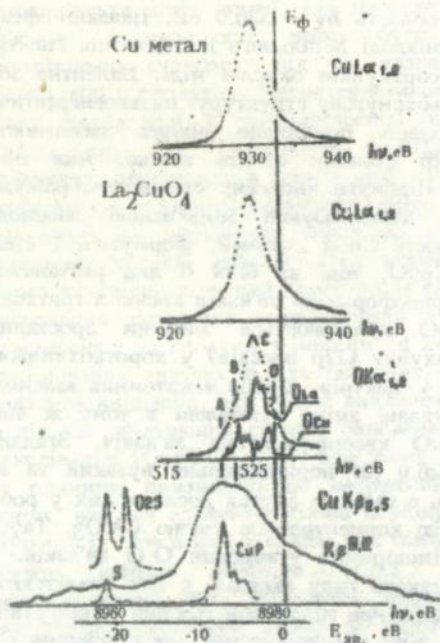
подана в основному

Cu3d-елекtrонами, які приймають участь у зв'язуючих (σ -типу) Cu-O взаємодіях. В області нульових значень енергій зв'язку електронів розташовуються мідь $3d_{x^2-y^2}$, кисень $p_{x,y}$ стани атомів базальної Cu-O площини.

Розглянемо результати дослідження купрату лантану та похідних від нього сполук. Як видно з малюнка 1, отримані спектри відповідають результатам зонних та кластерних розрахунків купрату лантану.

Обґрунтовуються також дані інших аналогічних розрахунків про те, що область зайнятих станів на протязі ~ 8.0 еВ від нуля енергій зв'язку електронів сформована переважно

сильно гібридизованими 3d та 2р валентними електронами відповідно атомів міді та кисню. Густина валентних р станів Cu (CuK $\beta_{2,5}$ смуга) у вказаній енергетичній області невелика внаслідок їх малої заселеності (у вільних атомах міді ці стани залишаються зовсім незаповненими). Невеликі величини інтенсивностей спектрів поблизу нульових значень енергій зв'язку



Мал.1. Рентгенівські спектри міді та купрату La_2CuO_4 . $\text{O}1s$, $\text{O}2s$ та пунктир - результати відповідно зонного [1] та кластерного [2] розрахунків електронних $\text{O}2p$ та $\text{Cu}p$, $\text{O}2s$ густин La_2CuO_4 . Тут і далі у малюнках $E_{\text{ав}}$ - енергії зв'язку електронів.

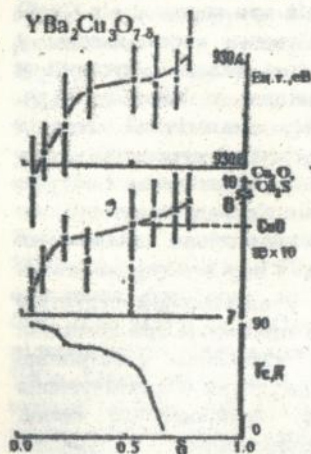
електронів свідчать про невеликі значення парціальних густин при цих енергіях. $K\alpha_{1,2}$ спектр La_2CuO_4 має добре розділені особливості A, B, C, D, які відповідають густинам $2p$ електронів атомів кисню, які знаходяться в нееквівалентних положеннях кристалічної ґратки - у сітках з La та Cu. Компоненти A, B та D в $OK\alpha_{1,2}$ та $CuK\beta_{2,5}$ смугах зіставлені при цьому відповідно із зв'язуючими та антизв'язуючими орбіталами [1], які забезпечують хімічні зв'язки атомів міді та кисню у площині їх шару. Вказана інтерпретація $OK\alpha_{1,2}$ смуг стверджується також прямими розрахунками спектрів [3], а також експериментально [4]. Найбільша інтенсивність компонентів A та B у $CuK\beta_{2,5}$ смузі свідчить про те, що відповідні до них стани валентної смуги відображують σ зв'язки Cu-O. Особливість S в $CuK\beta_{2,5}$ спектрі, яка знаходиться на відстані ~ 15.0 eВ від максимуму A, відображує гібридизовані Cu p та O $2s$ стани. Максимуми Cu $L\alpha_{1,2}$ ліній у чистій міді та в La_2CuO_4 розташовані відповідно при енергіях зв'язку $E_{zv} = 2.9$ eВ та $E_{zv} = 3.4$ eВ. Такі зміни у енергіях зв'язку Cu $3d$ електронів є наслідком збільшення зарядності іонів міді в La_2CuO_4 . Розглянута інтерпретація спектрів La_2CuO_4 та висновки, отримані на її основі, в загальних рисах можна віднести також до сполук з дефіцитом атомів лантану. Різниця полягає у наступному. Інтенсивність головного максимуму C в $OK\alpha_{1,2}$ спектрі під час переходу від La_2CuO_4 до $La_{1.98}CuO_{4.8}$ помітно ($\sim 20\%$) зменшується, що пов'язано з утворенням вакансій у положеннях атомів кисню в сітках, що містять лантан. Однак форма $OK\alpha_{1,2}$ спектру $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ практично така ж сама, як і в La_2CuO_4 ; що стосується Cu $L\alpha_{1,2}$ смуги, то її максимум зсувається в бік більших значень енергій зв'язку і сягає величини $E_{zv} = 3.7$ eВ. Обидві обставини вказують на те, що домінуючим механізмом збереження електронейтральності елементарної комірки у $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ є збільшення додатнього заряду іонів міді. $OK\alpha_{1,2}$ смуга та відповідні до неї O $2p$ стани виявляються локалізованими біля стелі валентної зони ВТНП $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, що сприяє більшій (в порівнянні, наприклад, з Cu $3d$) чутливості валентних електронів атомів кисню до змін хімічних зв'язків. Це виявляється у локалізації діркових станів переважно на атомах кисню під час легування ВТНП, які містять лантан, компонентами акцепторного типу (див. також, наприклад, [5]). У $LaLy\alpha$ спектрах досліджених металооксидів присутній дифузний короткохвильовий наплив, співпадаючий з положенням Cu $L\alpha_{1,2}$ та $OK\alpha_{1,2}$ смуг, що вказує на

участь $La5p$ електронів у хімічних зв'язках. На користь цього свідчить також більша ширина основного максимуму у цих спектрах, яка зумовлена гібридизацією $La5p$ станів зі станами атомів кисню та міді [3]. Детально процес заміщення лантану стронцієм в системі $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-8}$ досліджено за допомогою вимірювань енергетичних положень $CuL\alpha_{1,2}$ смуг та аналізу інтенсивностей $OK\alpha_{1,2}$ спектрів та їх окремих компонентів. Встановлено, що підвищення концентрації атомів стронцію до значення $x \sim 0.15 \pm 0.20$ у цих сполуках супроводжується зростанням заряду на атомах міді та послабленням зв'язків атомів кисню з оточенням. За межами вказаних концентрацій зберігання заряду у елементарній комірі досягається за рахунок утворення кисневих вакансій у $La-O$ шарах. Створення таких вакансій призведе до стабілізації зв'язків кисню з ґраткою та до "накачки" електронів на атоми міді. Як виявилось, значення температур переходу лантан-стронцієвих ВТНП у надпровідний стан корелює з зарядом атомів міді та ступенем взаємодії атомів кисню з оточенням. Максимум T_c при цьому характеризується найбільшим зарядом на міді та максимальною нестабільністю зв'язків атомів кисню з ґраткою.

Четвертий розділ дисертації присвячено результатам дослідження електронної будови високотемпературних надпровідників з критичними температурами, вищими за температуру кипіння рідкого азоту. Тут також подані результати дослідження непровідних металооксидів - аналогів згаданих ВТНП. До переліченого ряду об'єктів входять і окисли ітрієвого ряду, вісмут та містящі талій ВТНП з рекордними значеннями T_c ; містящі свинець оксиди - так звані фази Кави - та їх аналоги. Особливу увагу приділено впливу на електронну будову вивчаємих оксидів, їх складу та зовнішніх дій (охолодження нижче T_c , опромінювання у та рентгенівськими квантами).

Вивчення рентгенівських емісійних спектрів металооксидів $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ дозволило встановити картину розподілу локальних парціальних електронних густин у їх валентних зонах. Вона у багатьому виявилась аналогічною встановленій для лантанстронцієвих ВТНП. Однак, на відміну від $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, відстань між максимумами $CuL\alpha_{1,2}$ та $OK\alpha_{1,2}$ - смуг в $YBa_2Cu_3O_7$ зростає на 0.6 eV. Причому, це трапляється лише за рахунок "заглиблення" $CuL\alpha_{1,2}$ смуги у шкалі енергій зв'язку електронів. Останнє зумовлюється зростаючим позитивним зарядом на атомах міді у містящих ітрій ВТНП. Форма та енергетичне

положення окремих особливостей BaL_{IV} та $BaM_{IV,V}$ рентгенівських емісійних спектрів свідчить про гібридизацію енергетично глибоко розміщених у атомі барія його 5p станів з валентними станами атомів міді та кисню, що вказує на участь Ba 5p електронів у хімічних зв'язках. Дослідження різниць спектрів $CuL_{1,2}$ та $OK_{1,2}$ - смуг дозволило встановити, що перехід від ізолятора $YBa_2Cu_3O_{6.25}$ до ВТНП складу $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ супроводжується зменшенням $Cu3d$ електронної густини у валентній зоні за рахунок станів, розміщених у межах ~ 5.0 eВ від нульового значення енергій зв'язку електронів; він же спряжений із зростанням густини $O2p$ електронів на відмітці 526.0 eВ (основний максимум різностного спектру $OK_{1,2}$) та у області локалізації σ зв'язків мідь-кисень. Форма різностного спектру кисню виявилась адекватною розподілу розрахункової (літературні дані) $O2p$ електронної густини атомів



Мал.2. Відносні інтегральні інтенсивності (w), положення центрів тяжіння (Ец.г.) $CuL_{1,2}$ - смуг та температури (T_c) переходу сполук у надпровідний стан.

окислення атомів Cu зменшується (виникає змішаний стан Cu^{2+} та Cu^+). У інтервалі $0.2 > \delta \geq 0.05$, зміна w від значення 0.78 (CuO та $YBa_2Cu_3O_{6.5}$) у бік зменшення вказує на можливе (у рамках моделі флюктуючих валентностей) існування змішаного стану Cu^{2+}

ланцюжкового кисню. Положення головного максимуму різностного $OK_{1,2}$ спектру свідчить про утворення ланцюжковим киснем хім-зв'язків у кисневій підгратці ВТНП. Залежність відносних інтегральних інтенсивностей та положень $CuL_{1,2}$ - смуг від складу сполук приведені на малюнку 2. Звідти, зокрема, виходить рівність $Cu3d$ (та, деякою мірою, $4s$) заселеностей атомів міді у чистому металі, Cu_2S та Cu_2O . Стани ж окислення $w = f(\delta)$ атомів міді у складі металооксидів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ корелюють з залежністю $T_c - g(\delta)$.

Плато на обох кривих міститься у межах $0.5 \geq \delta \geq 0.2$ та відповідає ступеню окислення атомів міді +2 (як у CuO та $YBa_2Cu_3O_{6.5}$). При $\delta > 0.5$ значення w прямують до одиниці, тобто до величини w , яка характеризує Cu_2S та Cu_2O , - ступінь

та Cu^{3+} . Вимірювання характеристик спектрів міді та кисню, у свою чергу, показали, що зарядові стани атомів міді у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.45}$ еквівалентні таким у сполуках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ з $\delta = 0.1 \pm 0.2$, а зміни у станах окислення Cu у них по відношенню до $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$ зумовлені, зокрема, трансформацією мідь-кисневих зв'язків. Зарядові характеристики атомів кисню у складі ряду металооксидів вивчено за допомогою вимірювання $E_{\text{ц.в.}}$ для $\text{OK}\alpha_{1,2}$ смуг. Виявилось, що ступінь делокалізації валентних електронів атомів кисню у містящих лантан та ітрій ВТНП та у ряду оксидів з великим його вмістом перевищує таку у простих бінарних оксидах 3d металів. Це узгоджується з ідеєю існування у вказаних металооксидах дірок, локалізованих на атомах кисню. Вже згадані модельні розрахунки хімізсувів $\text{OK}\alpha_{1,2}$ смуг, зіставлені з реально спостережуваними вказують, однак, на незначне зменшення (-1.2%) густини $\text{O}2p$ електронів при переході від Cu_2O до пероксиду BaO_2 з ковалентними зв'язками кисень-кисень; у рамках прийнятого наближення зменшення вказаної густини у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ складає 0.7% від відповідної у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$. Згідно з розрахунковими даними [6], аналогічний перехід ізолятор $\rightarrow$ ВТНП ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) супроводжується зростанням діркової густини на атомах кисню у площинах CuO_2 на величину $\sim 1.2\%$ від заряду тих самих атомів у складі ізолятору.

Дослідження спектрів заміщених металооксидів виявило, що заміщення атомів ітрію у металооксидах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ на атоми ербію не призводить до суттєвих змін у електронній структурі сполук. Однак, таке ж саме заміщення на празеодим при зростанні концентрації останнього призводить до збільшення електронної густини на атомах міді та супроводжуючого пригнічування температур переходу металооксидів до надпровідного стану. Можливий механізм пригнічування надпровідності у ітрієвих ВТНП при заміщеннях кисню на сірку досліджено на структурноподібних до надпровідників оксидах $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_{5-x}\text{S}_x$. Структура валентної смуги оксиду без сірки виявилась аналогічною до такої для ВТНП. Проведені у даному підрозділі кластерні розрахунки електронної будови згаданих оксидів дозволили уточнити інтерпретацію спектрів та, зокрема, встановити, що в області сталів з малими енергіями зв'язку електронів локалізовані стани анікального (у піраміді CuO_5) кисню, які мають характер несподілених електронних пар; безпосередньо на нульовій відмітці енергій зв'язку електронів присутні гібридизовані стани $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$

та $O_{2p_{x,y}}$ стани базальної площини SrO_4 . При переході до містяться сірку оксидів, інтенсивність компоненти $OK\alpha_{1,2}$ спектрів, яка відповідає станам анікального кисню, монотонно падає із зростанням концентрації атомів сірки. Це вказує на те, що у оксидах з сіркою II атоми займають положення анікального кисню у фрагментах SrO_5 . З вимірювання значень ϵ та $E_{ц.в.}$ $OK\alpha_{1,2}$ смуг витікає, що заміна частини атомів кисню на сірку у структурі $Y_2Cu_2O_5$ підвищує електронну густину на атомах міді та кисню, а вага монвалентної міді при цьому зростає. Подібне зростання електронної густини у "надпровідних" SrO_2 площинах буде, скоріш за все, спостерігатися у ітрієвих ВТНП з сіркою, що й сприятиме зареєстрованому пригніченню у них високотемпературної надпровідності.

Вивчення рентгеноспектральних смуг атомів міді та кисню вказало на якісну узгодженість будови валентних зон, вже розглянутих у вісмут-талієвих ВТНП $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, яким притамані рекордні значення T_c серед аналогічних за складом сполук. Форма та енергетичне положення (у шкалі енергій зв'язку електронів) TiN_{III} спектра вказало на участь $Tl6s$ електронів у хімічних зв'язках з електронами атомів міді та кисню; проте, $Tl6s$ електрони виявляються енергетично локалізованими, тобто, мають квазіістіяковий характер. Вимірювання величин ϵ свідчить про те, що атоми міді у складі $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ знаходяться у стані окислення, близькому до +2. Частина вісмутівих зразків складу $(Bi_{0.8}Pb_{0.2})Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, які знаходилися при температурах рідкого азоту, піддавалась опромінюванню від джерела з ізотопом ^{60}Co . Отримана кожним з них доза оцінювалась у $3 \cdot 10^5$ Гр., що суттєво менше тієї ($\sim 1.5 \cdot 10^8$ Гр.), яка призводить до втрати надпровідних властивостей та руйнування аналогічних за складом та будовою зразків Tl_{2223} ВТНП [7]. Вимірювання значень T_c опромінених зразків вказали при цьому на слабку ($\Delta T_c \sim 2.0$ К) тенденцію їх зросту. У роботі досліджено $SrLa_{1,2}$ та $OK\alpha_{1,2}$ смуги цих, неопромінених та вихідних $((Bi_{0.8}Pb_{0.2})Sr_2Ca_2Cu_3O_{10})$ зразків, підданих одно- та двогодинній дії випромінювання золотого аноду рентгенівської трубки приладу САРФ-1, яка працювала при значеннях напруги та струму у 6 кВ та 600 мА. Чітко зареєстровано зміни у формі смуг атомів міді та кисню, супроводжуючі опромінення зразків. Найбільшому впливу при цьому піддаються смуги кисню, що вказує на підвищену чутливість кисневої підґратки досліджених

ВТНП до процесів радіаційного впливу. Форми рентгенівських смуг, отримані від опромінених зразків, адекватні зареєстрованим від еталонного ВТНП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ з досконалою кристалічною ґраткою. Цей факт свідчить про атомне упорядкування в опромінених зразках. Віднайдений радіаційний відпал знайшов своє відображення й у кількісних характеристиках смуг: "навантаження" зразків $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ випромінюванням суттєво ($\Delta E \approx -0.7 \pm 0.9$ eV) зменшує ширину (Γ) на напіввисоті $\text{CuL}\alpha_{1,2}$ смуг та сприяє їх зсуву у довгохвильовий бік. Це свідчить про зростання локальної симетрії оточення атомів міді та зріст їх заряду у опромінених ВТНП. Остання обставина знову ж таки корелює зі згаданим вище зростанням значень T_c таких зразків.

Одним з найбільш інтригуючих питань електронної будови ВТНП є питання про її зміни у процесах "переводу" зразків ВТНП через "рубіж" T_c . У даній роботі ці зміни проявилися у структурі $\text{CuL}\alpha_{1,2}$ смуг атомів міді. При охолодженні зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ до температур, нижчих за критичні температури T_c , було спостережено зростання інтенсивностей цих смуг, головним чином, у області ~ 3.0 eV від рівня Фермі. Цей факт свідчить про те, що у надпровідному стані ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ густина 3d електронів на атомах міді зростає і цей зріст проходить у основному за рахунок станів у прифермієвській області згаданого протягу. Зріст електронної густини на атомах міді у надпровідному зразку ВТНП практично такого ж складу зареєстровано рентгеноспектральним методом та авторами роботи [8]. Описані зміни у структурі $\text{CuL}\alpha_{1,2}$ смуг добре відтворюються у експерименті, та, крім того, їх було віднайдено й на зразках ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, отриманих в умовах високого тиску, а також на зразках ВТНП складу $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Сумісне розглядання отриманих у цій роботі рентгенівських емісійних спектрів та літературних даних щодо електронної будови металооксиду $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ дозволило провести інтерпретацію його спектрів та встановити, що біля дна ($\sim 19.0 \pm 20.0$ eV від рівня нуля енергій зв'язку електронів) його валентної смуги містяться $\text{O}2s$ стани. Далі, у порядку зменшення енергій зв'язку електронів, йдуть: 2p стани (при енергіях 7.0 ± 10.0 eV) атомів кисню, які входять до складу сіток SrO та PbO ; гібридизовані $\text{Cu}3d$ і $\text{O}2p$ стани (~ 5 eV), які формують, в основному, σ зв'язки у площині CuO_2 сіток; максимуми у розподілі $\text{Cu}3d$ і $\text{O}2p$ станів (3.6 та 3.3 eV відповідно) та, нарешті, поблизу (0.8 eV) та на нульовому рівні

енергій зв'язку електронів антизв'язуючі комбінації $3d$ станів атомів міді та $2p$ - кисню у шарах CuO_2 . Дослідження спектрів віднімання $\text{CuL}\alpha_{1,2}$, $\text{OK}\alpha_{1,2}$ смуг та значень δ вказали на те, що густина валентних електронів на атомах міді у системі сполук $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ максимальна для складу з $\delta=1.0$; подальше окислення приводить до стоку електронів з орбіталей міді на орбіталі кисню. При цьому, окислення вихідної сполуки $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ спричинює зростання $\text{Cu}3d$ та $\text{O}2p$ електронної густини біля стелі валентної зони та в цілому на зв'язках усередині CuO_2 площин. Можливо, з цієї причини окислення вказаних вище сполук не супроводжується виниканням в них надпровідності. Часткова заміна атомів ітрію атомами кальцію приводить до виникання у металооксидах з свинцем високотемпературної надпровідності та супроводжується змінами у структурі рентгеновських смуг атомів міді та кисню. Підвищення рівня кисневого допущання у кальцієвих оксидах в цілому приводить до зменшення густини $\text{Cu}3d$ електронів у зоні валентних станів, тобто ситуація нагадує випадок з ітрієвою 123 системою. Якісний "хід" кривих δ , що відображають стани окислення атомів міді, опинився аналогічним для обох систем окислів $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ та $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. Густина валентних електронів на атомах міді виявилась максимальною в окислі $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_9$ та, як у випадку з $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$, більшою за відповідну густину у Cu_2O та Cu_2S . Подальше підвищення концентрацій атомів кисню у кальцієвій системі збільшує ступінь окислення атомів міді, яка для складу $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ перевищує аналогічну у бінарному оксиді CuO . Цей зарядоперенос в основному відбувається по σ зв'язкам Cu-O та по зв'язкам мідь-кисень допанта. Однак, при $\delta \geq 1.0$ стани окислення атомів міді у сполуках з кальцієм перевищують відповідні значення, одержані від безкальцієвих окислів, що пояснюється меншою, у порівнянні з ітрієм (Y^{3+}), валентністю атомів кальцію (Ca^{2+}). Крім цього, явно спостерігається підвищена чутливість валентних електронів атомів міді до ефектів кисневого допущання у системі окислів з кальцієм.

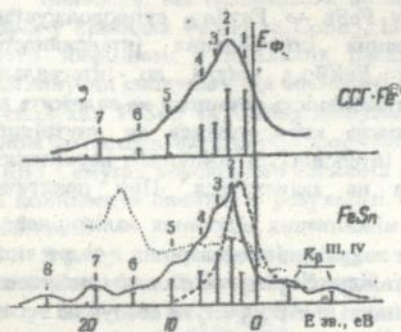
У п'ятому розділі роботи викладено результати досліджень електронної будови діселеніда ніобію та похідних від нього сполук з ренієм, а також етанидів заліза, кобальту та нікелю.

Типовими представниками шарових сполук є діселенід ніобію та його похідні з ренієм. Будова валентної зони, зарядові та спінові стани атомів у системі сполук $\text{Re}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Se}_2$ досліджено за

рентгенівськими $NbL\beta_{2,15}$ (відображують валентні $Nb4d$ електрони), $NbO_{II,III}$ ($Nb5p$ електрони), $NbL\alpha_{1,2}$ (кістякові $Nb3d$ електрони) та рентгеноелектронними спектрами валентних та кістякових Nb , $Re4d_{5/2}$, $Se3p_{3/2}$ рівней атомів. В результаті виявлено, що у формуванні валентної смуги сполук $Re_xNb_{1-x}Se_2$ значну роль відіграють стани атомів ренію. Це виявляється у суттєвому збільшенні ширини та в зміні форм рентгеноспектральних $NbL\beta_{2,15}$ та $NbO_{II,III}$ смуг, а також рентгеноелектронних спектрів валентних електронів сполук $Re_xNb_{1-x}Se_2$. Така обставина вказує на те, що атоми ренію дійсно заміщують атоми ніобію у структурі $Re_xNb_{1-x}Se_2$, а не "сідають" у Ван-дер-Ваальсову щілину. Відзначимо, що ширини $NbL\beta_{2,15}$ смуг (≥ 10.0 eV) суттєво перевищують ширини (~ 1.0 eV) розподілу валентних $Nb4d$ електронів, здобуті у зонних розрахунках діселеніду ніобію. Зрозуміло, що при таких великих експериментальних ширинах у розподілі валентних $Nb4d$ станів відсутня енергетична щілина між валентними станами атомів селену та ніобію, передбачена тими ж розрахунками. Енергії зв'язку валентних електронів атомів ніобію суттєво зменшуються під час переходу від чистого ніобію до діхалькогенідів, а їх густини на рівні Фермі сильно зростають, що вказує на значне антизв'язування хімізв'язків атомів ніобію з атомами оточення. Таке антизв'язування скоріш за все є однією з причин, які приводять до зниження температур плавлення цих діхалькогенідів у порівнянні з металевим ніобієм. Як виявили виміри енергій зв'язку кістякових електронів атомів, збільшення концентрації атомів ренію спричинює підвищення електронної густини на атомах селену, яка досягає свого максимуму у сполуках із значеннями $x=0.15+0.2$. У цьому ж проміжку значень концентрацій ренію спостерігається найбільший ефект делокалізації валентних $4d$ електронів атомів ніобію, що визначено з дослідження відносних інтегральних інтенсивностей $NbL\beta_{2,15}$ смуг та $NbL\alpha_{1,2}$ ліній, (останні відіграють роль внутрішніх стандартів). Ці факти свідчать про переважний розподіл $4d$ електронів атомів ніобію на халькоген. Делокалізація $Nb4d$ електронів має суттєво спіновий характер, про що свідчить однаковий хід концентраційних (залежність від x) кривих, які характеризують згадані відносні інтенсивності та ширини (на половині максимальної інтенсивності) $NbL\alpha_{1,2}$ ліній, чутливих до спінових станів атомів ніобію. Далі, під час зростання концентрацій атомів ренію у сполуках, як виявив аналіз енергій зв'язку кістякових електронів атомів у складі $Re_xNb_{1-x}Se_2$, електронна густина на атомах селену зменшується.

Але загальний заряд на атомах ніобію до точки $x=0.5$ не змінюється, хоч і спостерігається збільшення парціального Nb4d заряду за рахунок згаданого спінопереносу в межах концентрацій до $x=0.3$. За межами концентрацій з $x=0.5$ атоми ніобію відіграють роль атомів замісників у структурі ReSe₂ і в цьому випадку електронна густина на атомах ренію збільшується, а на атомах ніобію та селену зменшується.

У структурі досліджених станидів заліза, кобальту та нікелю містяться шари з атомів олова. Виникає питання, яким чином це відтворюється у рентгенівських спектрах та, як остаточний підсумок, в електронній будові станидів? Проведено сумісне розглядання FeK $\beta_{2,5}$ смуг у шаровій сполуці графіту з залізом [9] (CCF-Fe) та у моностаниді заліза, для якого отримана також FeL $\alpha_{1,2}$ смуга. Здійснено розрахунок $X\alpha$ (PB) методом електронної будови кластеру Fe₅Sn₆ (D_{2h}), моделюючого кристалічну ґратку FeSn. Встановлено, що система компонентів у FeK $\beta_{2,5}$ смузі моностаниду заліза (мал. 3) відображує структуру



Мал.3. Рентгенівські FeK $\beta_{2,5}$ (—), FeL $\alpha_{1,2}$ (---) та рентгеноелектронні (.....) смуги сполук. Вертикальні відрізки - результати розкладання FeK $\beta_{2,5}$ -смуг на компоненти лоренцевої форми.

максимумом FeL $\alpha_{1,2}$ смуг, відображує 3d електрони атомів заліза та є результатом утворення метал-метал (Fe-Fe) зв'язків. Як виявив проведений розрахунок, ці взаємодії мають значний 3d-3d характер. Згідно з цим же розрахунком компонента 8 з енергією, близькою до енергії зв'язку 4d електронів у чистому олові, пов'язана з проявленням у K $\beta_{2,5}$ смузі 4d електронів атомів олова. Інтегральні інтенсивності компонентів 2 та 4 суттєво вищі за

енергетичних зон графіто-здібних шарів, складених з атомів олову (аналогі атомів вуглецю). Особливості 2 та 4 відображують π зони, а компоненти 3 та 5 - σ енергетичні зони Sn шарів, які мають переважно Sn5p характер. Напливи 6 та 7 - результат проявлення σ зон, переважно Sn5s типу. Компонента 1 у спектрі моностаниду заліза, співпадаюча з

максимумом FeL $\alpha_{1,2}$ смуг, відображує 3d електрони атомів заліза та є результатом утворення метал-метал (Fe-Fe) зв'язків.

інтенсивності інших складових спектру. Це свідчить про делокалізацію електронів π енергетичних зон зовні атомного Sn шару та положення електронів σ енергетичних зон у площині Sn сіток. Як і у графіті причиною такої локалізації стає участь електронів σ зон у формуванні просторової структури Sn шару, тоді як електрони π типу здійснюють, переважно, міжшарові взаємодії. Форми спектрів інтерметалідів FeSn, CoSn у багатьох відношеннях подібні. Близькі також кількісні характеристики результатів розкладання $K\beta_{2,5}$ смуг на куполоподібні компоненти. Таким чином, заміна атомів заліза кобальтом у ґратці FeSn не приводить до суттєвих змін в електронній будові сполук. Досліджено вплив спотворень у кристалічній будові станидів типу FeSn на їх електронну структуру. Виявлено збільшення інтенсивності компоненти 1, яка відповідає 3d електронам, у $K\beta_{2,5}$ смугах сполук Fe₃Sn₂ та Ni₃Sn₄, що вказує на зниження локальної симетрії у атомів перехідного металу. Зниження симетрії у сполуці Fe₃Sn₂ пов'язано з деформацією атомних шарів, а у Ni₃Sn₄ - з дефектністю у позиціях перехідного металу. Деформація атомних шарів, яка відбувається під час переходу FeSn $\rightarrow$ Fe₃Sn₂, супроводжується різким зменшенням відношення інтегральних інтенсивностей короткохвильових компонент FeK $\beta_{2,5}$ смуги до інтегральної інтенсивності FeK $\beta_{1,3}$ лінії. Інтенсивність останньої не залежить від хімічних зв'язків та нею можна користуватись як внутрішнім стандартом. Однак, при цьому інтенсивності компонент переважно з 5s характером атомів олова не змінюються. При практично однакових (різниця $\sim 0.02\text{\AA}$) міжатомних відстанях залізо-олово в обох станидах, це свідчить про локалізацію електронів π та р σ типів у площині Sn сіток інтерметаліду Fe₃Sn₂. Загальне зменшення відносної інтегральної інтенсивності FeK $\beta_{2,5}$ смуги вказує на те, що деформація кристалічної ґратки у Fe₃Sn₂ супроводжується підвищенням іонності зв'язків Fe-Sn.

Закономірності електронної будови, властиві станидам типу CoSn, у значній мірі характеризують також станиди з кристалічною ґраткою NiAs. Це проявляє себе у подібності спектрів сполук вказаних типів. Причина цих аналогій міститься в тому, що цілкомспаксовані атомні шари у структурах NiAs фактично можна розглядати як похідні від графітоподібних сіток. Але кількісні зміни, супутні переходу CoSn $\rightarrow$ Co₃Sn₂, пов'язані з перерозподілом інтегральних інтенсивностей CoK $\beta_{2,5}$ смуг, які відповідають 5s та 5p σ електронам шарів з атомів олова. Звідси

можна зробити висновок про те, що проникнення у графітоподібну Sn сітку додаткових атомів (модель, яка описує перехід до щільноспактованих шарів) спричинює перебудову, перш за все системи електронів σ типу. Виявлено різке зменшення інтегральних інтенсивностей усіх компонент $FeK\beta_{2,5}$ смуги під час переходу від $FeSn$ до Fe_5Sn_3 . У зв'язку з цим зроблено висновок про те, що в інтерметаліді Fe_5Sn_3 електронні підсистеми обох типів (π та σ типів) у більшому ступені належать Sn шарам ніж у моностаніді заліза. Цей висновок знаходить своє обґрунтування також у результатах вимірювань енергій зв'язку 4d електронів атомів олова. У порівнянні зі станидами типу $CoSn$ в інтерметалідах типу $NiAs$ виявлено суттєве зменшення значень цих енергій, що вказує на підвищення електронної густини на атомах олова у станидах з ґраткою $NiAs$. Наявність у $K\beta_{2,5}$ смугах сполук цього типу 3d компоненти вказує на існування взаємодій між атомами перехідних елементів. Підвищене значення інтенсивності цієї компоненти пояснюється збільшенням кількості атомів партнерів по зв'язкам у щільноспактованих шарах з атомів перехідних металів.

Виявлено, що незважаючи на більш складну будову атомних шарів у станидах $FeSn_2$ та $CoSn_2$, їх $K\beta_{2,5}$ та рентгеноелектронні смуги зберігають у загальних рисах форму, яка властива вже розглянутим сполукам. Ця обставина вказує на наявність у Sn сіток у сполуках $FeSn_2$ та $CoSn_2$ дифузної π підсистеми електронів, а також σ -системи електронів, формуючих структуру шару. Існуюча у $K\beta_{2,5}$ смугах перехідного елемента цих сполук високоенергетична 3d компонента виникає в результаті метал-метал ($Fe-Fe$ та $Co-Co$) взаємодій.

В ряду сполук кобальту з ростом концентрації атомів олова спостерігається збільшення енергій зв'язку їх 4d електронів, що вказує на супутнє зменшення сумарної густини електронів на атомах олова. Найбільший додатний заряд на атомах олова при цьому відповідає сполуці $CoSn_2$. Зарядність атомів олова у сплавах кобальту корелює зі ступенем іонності зв'язків $Co-Sn$: низьке значення відносних інтегральних інтенсивностей $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ у сполуці $CoSn_2$ свідчить про переважність іонної складової зв'язку. У сплавах Co_3Sn_2 та $CoSn$ з більш низькою концентрацією атомів олова зв'язки $Co-Sn$ мають переважно металевий характер - тут значення відношень $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ наближаються до відповідної величини у чистому кобальті. Для сполук рядів заліза та нікелю з оловом характер змін відповідних величин такий самий, що вказує на адекватний характер міжатомних взаємодій у них. Дослідження

рентгеноелектронних спектрів показало, що під час переходу від чистих перехідних металів до їх станидів енергії зв'язку $2p_{3/2}$ електронів 3d металів в значній мірі зменшуються. Це свідчить про виникнення додаткової електронної густини на атомах перехідних елементів. Відносні інтегральні інтенсивності $IK_{\beta 2,5}/IK_{\beta 1,3}$ у станидах мають більш низькі значення ніж у чистих 3d металах, що вказує на делокалізацію валентних р електронів перехідного елементу. Ці типи взаємодій аналогічні донорно-акцепторним та дативним, які мають місце у комплексах металів. Як правило, у таких сполуках ліганди, в цілому, зберігають свою електронну будову у процесі взаємодії з атомами металів. Висока "характеристичність" отриманих $K_{\beta 2,5}$ та рентгеноелектронних спектрів валентних електронів вивчених станидів свідчить про те, що в результаті міжшарових взаємодій Sn сітки, у головних рисах, зберігають свою електронну будову. У зв'язку з цим, у цій роботі сітки з атомів олова у досліджених станидах пропонується розглядати в якості двовимірних протяжних лігандів. З аналізу результатів розрахунку кластеру Fe_5Sn_6 встановлено, що у моностаниді заліза донорно-акцепторні зв'язки $Sn \rightarrow Fe$ здійснюються валентними 5p електронами атомів олова за участю вакантних 3d станів атомів заліза. Дативний ефект $Fe \rightarrow Sn$ зумовлений валентними 4s та р електронами атомів заліза.

Виявлено, що залежність температур плавлення від концентрації перехідного елементу у досліджених станидах корелює з густиною його 3d електронів навколо рівня Фермі. Для характеристики цієї густини детально досліджено $L\alpha_{1,2}$ смуги перехідних металів та запроваджено параметр присутності їх 3d електронів в області станів навколо рівня Фермі. Цей параметр визначається відношенням площі ділянки з шириною 1.0 eV, який приймає безпосередньо до рівня Фермі, до площі під усією $L\alpha_{1,2}$ смугою. Виявилось, що збільшення значень цього параметру, відповідне до підвищення густини 3d електронів перехідного металу навколо рівня Фермі, супроводжується зниженням температур плавлення станидів. Про це також свідчить дослідження коефіцієнтів асиметрії $L\alpha_{1,2}$ смуг, проведене для усіх станидів, вивчених у роботі.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

На базі модернізованої рентгеноспектральної апаратури, з використанням ЕОМ та розробленого програмного комплексу у цій роботі створено високоефективну автоматизовану систему

реєстрації та обробки рентгенівських емісійних спектрів широкого діапазону довжин хвиль. Такий апаратурний комплекс дозволяє одержувати рентгенівські спектри, які відображають властивості об'єму речовини, з високою роздільною здатністю та точністю відтворення, виключаючи вплив на них ефектів розкладання вивчаємих сполук. У поєднанні з розвинутою у роботі інтерпретацією експериментальних даних, із залученням рентгено та фотоелектронних вимірів та з використанням квантовомеханічних розрахунків у дисертації проведено систематичне дослідження особливостей електронної будови широкого ряду низьковимірних кристалів різного походження та уперше встановлено, що:

1. Біля дна валентної смуги ВТНН з міддю та супутніх металооксидів розташовані $O2s$ стани, далі, у порядку зменшення енергій зв'язку електронів, йдуть валентні Cup (область σ зв'язків $Cu-O$) електронні стани. Енергетична область до ~ 8 eV від рівня нульових значень енергій зв'язку електронів сформована сильно гібридизованими $Cu3d$ та $O2p$ станами з переважним внеском останніх у стани стелі валентної зони. La , $Ba5p$, $Tl6s$ електрони мають квазікістяковий характер, тобто приймають обмежену участь у створенні хімічних зв'язків. Величини локальних парціальних електронних густин незначні на рівні нульових значень енергій зв'язку електронів.

2. Підвищення концентрацій атомів стронцію у ряду сполук $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ до значень $x \approx 0.15 \pm 0.2$ супроводжується зростанням заряду у $Cu-O$ шарах та послабленням зв'язків атомів кисню (переважно з лантанових сіток) з кристалічною ґраткою. За межами вказаних концентрацій (та у сполуці $La_{1.98}CuO_{4-\delta}$) зарядове спряження в елементарній комірці досягається за рахунок створення кисневих вакансій у $La-O$ шарах, що у свою чергу приводить до стабілізації зв'язків кисень-оточення. Температура переходу у надпровідний стан ВТНН $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ корелює з густиною діркових станів у $Cu-O$ сітках та ступенем взаємодії атомів кисню з кристалічною ґраткою. Її пік характеризується максимальною нестабільністю зв'язків атомів кисню з оточенням та найбільшим зарядом атомів міді.

3. Стани окислення атомів міді у серії нульових (або $x=0$, або $\delta=0$) металооксидів $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ корелюють із значеннями T_c протягом усієї дослідженої області концентрацій атомів кисню (0.75 ± 0.05) та празеодиму (0.2 ± 0.05). Ступінь делокалізації

валентних електронів атомів кисню на хімічні зв'язки у ВТНП з лантаном та ітрієм, оксидах аналогів та ряді модельних оксидів, перевищує цей ступінь у бінарних оксидах 3d-металів. Електронна підсистема оксидів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ нечутлива до заміни ітрію атомами ербію. Заміщення атомів кисню в оксиді $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ сіркою (модель металоксидів з сіркою складу 123) підвищує електронну густину на атомах міді та кисню та сприяє підвищенню ваги станів Cu^+ .

4. Малодозове ($\sim 3 \cdot 10^5$ Гр.) у опромінення Ві 2223 ВТНП впорядковує атоми у кристалічній ґратці, підвищує ступінь окислення атомів міді та сприяє зростанню значень T_c . Процес впливу на ті ж самі ВТНП ультрам'якого випромінювання золотого аноду рентгенівської трубки аналогічний до явища виявленого у "відпалу".

5. Охолодження зразків ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ та $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ до температури кипіння рідкого азоту, яке переводить їх у надпровідний стан, супроводжується зростанням електронної густини $\text{Cu}3d$ електронів у валентній зоні переважно за рахунок станів, розташованих в енергетичній області ~ 3.0 еВ від рівня Фермі.

6. Окислення сполуки $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ до складу $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_9$ приводить до зростання $\text{Cu}3d$ та $\text{O}2p$ електронних густин біля стелі валентної зони та в області локалізації σ зв'язків $\text{Cu}-\text{O}$; подальше підвищення рівня кисневого допущення у системі сполук $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ не сприяє зменшенню густини валентних електронів на атомах кисню. Густина валентних електронів на атомах міді в оксидах $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0; 0.5$) максимальна для складів з $\delta \sim 1.0$. Подальше збільшення концентрації атомів кисню спричинює зростання ступеню окислення атомів міді, який для $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ перевищує аналогічну у бінарному оксиді CuO . Системи оксидів з кальцієм більш чутливі до згаданих ефектів перезарядження атомів міді.

7. Перехід від металевого ніобію до його діселеніду та похідних останнього з ренієм $\text{Re}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Se}_2$ супроводжується суттєвим зменшенням енергій зв'язку валентних електронів атомів ніобію та значним підвищенням їх густини на рівні Фермі. У формуванні валентної смуги сполук $\text{Re}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Se}_2$ значну участь приймають стани атомів ренію. Зарядові стани атомів у діхалькогенідах $\text{Re}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Se}_2$ залежать від складу сполук.

Перерозподіл Nb4d-електронної густини на атоми-партнери по хімічним зв'язкам має спільне походження.

8. Характер міжатомних взаємодій у станидах з кристалічними ґратками CoSn, NiAs та CuAl₂ аналогічний до існуючого у багатоядерних хімічних комплексах з метал-метал (Fe-Fe, Co-Co, Ni-Ni) зв'язками та переносом електронної густини на атоми перехідного елемента, в яких сітки з атомів олова відіграють роль двовимірних протяжних лігандів.

9. Деформація атомних шарів, що переводить структуру FeSn у Fe₃Sn₂, спричинює збільшення іонності зв'язків Fe-Sn, супроводжується локалізацією π та частково рσ електронів у площині Sn шарів та характеризується збільшенням ступеню гібридизації валентних р- та 3d станів атомів заліза. Перехід від інтерметалідів типу CoSn до станидів з ґраткою NiAs супроводжується перебудовою електронної підсистеми Sn шарів та характеризується виниканням додаткової електронної густини на атомах олова.

10. У рядах станидів заліза, кобальту та нікелю під час зростання концентрацій олова заряд його атомів збільшується. У станидах кобальту та нікелю ступінь іонності зв'язків атомів 3d-металів з атомами олова досягає максимуму у сполуках з найбільшою концентрацією олова. Температури плавлення станидів заліза, кобальту та нікелю корелюють з густиною 3d електронів перехідного елемента на рівні Фермі.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В ТАКИХ НАУКОВИХ ПРАЦЯХ:

1. Рентгеновские спектры и электронное строение некоторых высокотемпературных сверхпроводящих металлооксидов / В.В.Немошкालенко, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко, Л.В.Гусева, Э.М.Руденко // Металлофизика.-1988.-10, №1.- с.116-118.
2. Влияние термического воздействия на свойства иттриевой керамики / В.В.Немошкालенко, Ю.В.Корнюшин, А.А.Ерещенко, Г.А.Клименко, Б.Г.Никитин, В.Н.Уваров, А.Д.Морозовский, П.А.Супруненко, Н.Н.Нефедов // Металлофизика.-1988.-10, №6.- с.6-10.
3. Рентгеновские спектры и электронное строение соединений La₂CuO₄, La_{1.98}CuO_{4-δ}, La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄ / В.В.Немошкालенко, С.К.Толпыго, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко, Л.В.Гусева // Металлофизика.-1988.-10, №6.- с.91-93.

4. Рентгеновские спектры и электронное строение соединений $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / В.В.Немошkalенко, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко, Л.В.Гусева, Э.М.Руденко // ДАН СССР.-1988.-300, N1.- с.119-122.
5. Electronic structure and x-ray emission spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ / V.N.Antonov, V.I.N.Antonov, V.G.Bar'yakhtar, A.I.Baglyuk, A.A.Ereshchenko, E.G.Maksimov, V.V.Nemoshkalenko, A.Ya.Perlov, S.Yu.Savrasov, V.N.Uvarov and Yu.A.Uspenskii // Sov.J.Low Temp.Phys: Amer. Inst. Phys.- 1989.-15, N4.- p. 219-223.
6. Рентгеновские спектры и электронная структура высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ и бинарных оксидов меди / В.В.Немошkalенко, А.А.Ерещенко, В.Н.Уваров, С.К.Толпыго, А.Е.Морозовский // Металлофизика.-1989.-11, N3.-с.46-51.
7. Электронная структура и рентгеновские эмиссионные спектры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ / В.Н.Антонов, В.И.Антонов, В.Г.Барьяхтар, А.И.Баглюк, А.А.Ерещенко, Е.Г.Максимов, В.В.Немошkalенко, А.Я.Перлов, С.Ю.Саврасов, В.Н.Уваров, Ю.А.Успенский // ФНТ.-1989.-15, N4.- с.389-396.
8. Электронное строение высокотемпературных сверхпроводников на основе La-Sr(Ba)-Cu-O и Y-BaCu-O керамик. Спектральные методы исследования / В.В.Немошkalенко, В.Н.Уваров // Магнитные и электронные свойства материалов.- Киев: Наук. думка,-1990.- Вып. 2.- с.3-39.
9. Рентгеновские спектры и электронное строение некоторых металлоксидных соединений / В.В.Немошkalенко, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко, С.К.Толпыго, В.А.Стародуб, М.А.Оболенский, А.В.Жалко-Титаренко, Л.М.Шелудченко. // СФХТ.-1990.-3, N5.- с.867-876.
10. X-ray studies of the processes of replacement of lanthanum atoms in the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-8}$ and changes in the electron structure of the compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ upon its transition to the superconducting state / V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, A.A.Ereshchenko, V.S.Melnikov, N.P.Pchensova, A.V.Zalko-Titarenko // Sov. J. Low Temp. Phys: Amer. Inst. Phys.-1991.-17, N10.-p. 678-679.
11. Особенности свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$, полученных в условиях высокого давления / В.В.Немошkalенко, А.Д.Шевченко, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко, А.А.Титов // ФТВД.-1991.-1, N1.- с.96-99.

12. Рентгеноспектральное исследование процессов замещения атомов лантана в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-8}$ и изменений в электронном строении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, при его переходе в сверхпроводящее состояние/ В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко, В.С.Мельников, Н.П.Пшеницова, А.В.Жалко-Титаренко// ФНТ.-1991.-17, N10.- с.1278-1280.
13. The X-ray emission spectra and electronic structure of high-temperature La-Y containing superconductors and accompanying metal oxides/ V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, A.A.Ereshchenko// In: High Tc superconductivity. Experiment and theory. Eds. A.S.Davydov, V.M.Loktev- Berlin: Springer-Verlag - 1992.-p.53-67.
14. Исследование электронного строения "зеленой" фазы Y_2BaCuO_5 рентгеноспектральным и $\text{X}\alpha$ (РВ) методами/ В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, Л.В.Тимошевская, А.Д.Морозовский, А.А.Ерещенко, А.В.Яреско// Металлофизика.-1993.-15, N11.- с.47-52.
15. X-ray spectra and the electronic structure of some high-temperature superconducting metal oxides/ V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, A.A.Ereshchenko, L.V.Guseva and E.M.Rudenko// Phys. Metals. Supplement A. -1993.- p.243-248.
16. X-ray spectra and electronic structure of high-temperature superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ and binary copper oxides/ V.V.Nemoshkalenko, A.A.Ereshchenko, V.N.Uvarov, S.K.Tolpygo and A.Ye.Morozovskii // Phys.Metals.Supplement B. - 1993.- p.643-651.
17. Фотоэлектронные спектры и электронное строение монокристаллических высокотемпературных сверхпроводников иттриевого ряда/ В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров// МФНТ.-1994.-16, N11.- с.3-16.
18. The investigation of the electronic structure of $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_{5-x}\text{S}_x$ compound ($x = 0, 0,25, 0,75$) by x-ray emission spectroscopy and $\text{X}\alpha$ - SW calculation methods/ V.N.Uvarov, L.V.Timoshevskaya// Condensed Matter and Material Physics Conference (CMMP 94), Cambridge, U.K., December 19-21, 1994, p.278.
19. The X-ray spectra and phase structure transition of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+8}$ ($\delta = 0 - 2$)/ A.G.Popov, V.N.Uvarov, L.V.Timoshevskaja, N.V.Dan'ko, V.S.Melnikov// Intern. Workshop on Anharmonic Properties of High-Tc Cuprates, Bled, Slovenia, September 1-6, 1994, p.36.
20. The X-ray emission spectra and electronic structure of high-temperature La-Y-Tl-Bi containing superconductors and accompanying metal oxides/ V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, L.V.Timoshevskaya,

A.A.Ereshchenko // 15th Intern. Cryogenic Engineering Conference and Industrial Exhibition (ICEC 15), Genova, Italy, June 7-10, 1994, p.195.

21. Рентгеновские спектры и электронное строение металлоксидов $Pb_2Sr_2YCu_3O_{8+\delta}$ ($\delta = 0; 1; 1,5$ и $1,9$) / В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, Л.В.Тимошевская, А.Г.Попов, Н.В.Данько, В.С.Мельников // МФиНТ.-1995.-17, N6.- с.51-57.

22. Спектроскопия характеристических потерь энергий электронов и обратной фотоэмиссии некоторых металлоксидов / В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, С.В.Борисенко // МФиНТ.-1995.-17, N5.- с.3-32.

23. Исследование особенностей электронного строения ренийсодержащих слоистых кристаллов на основе $NbSe_2$ методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии / В.В.Немошкаленко, Л.В.Гусева, М.А.Оболениский, А.И.Сенкевич // Металлофизика. - 1989.- 11, N1.- с.46-49.

24. X-ray and photoelectron spectroscopy study of the electronic structure of rhenium-containing layered crystal based on $NbSe_2$ / V.V.Nemoshkalenko, M.A.Obolenski, L.V.Guseva, V.N.Uvarov, A.A.Ereshchenko and A.I.Senkevich // Phys. Metals. Supplement B.- 1993.- p.1-5.

25. Рентгеноспектральное исследование электронного строения слоистых соединений $CoSn$, Co_3Sn_2 , $CoSn_2$ / В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, Е.Г.Литвин, В.Я.Нагорный, В.А.Яценко, О.М.Барабаш // Металлофизика. - 1980.- 2, N6.- с.42-46.

26. Исследование электронного строения соединений олова с железом по рентгеновским и рентгеноэлектронным спектрам / В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, Е.Г.Литвин, В.Я.Нагорный, В.А.Яценко // Металлофизика.-1981.- 3, N5.- с.133-136.

27. A study of the electronic structure of Sn-Fe compounds using x-ray and x-ray electron spectroscopy / V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, E.G.Litvin, V.Ya.Nagornyi and V.Ya.Yatsenko // Phys. Metals. - 1981.- 3, N5.- p.956-961.

28. Исследование электронного строения соединений олова с железом, кобальтом и никелем по рентгеновским и рентгеноэлектронным спектрам / В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, Е.Г.Литвин, В.Я.Нагорный // Металлофизика. - 1982.- 4, N1.- с.34-39.

29. Программа обработки рентгеновских $K\beta_{2,5}$ спектрограмм / В.Н.Уваров, А.Н.Тимошевский, А.В.Поденежко, Е.Г.Литвин //

Киев, 1982.-17с.-(Препр./АН УССР. Ин-т металлофизики; ИМФ 6.82).

30. Электронное строение соединений олова с железом, кобальтом и никелем/ В.В.Немошкालенко, В.Н.Уваров, Е.Г.Литвин, Л.М.Шелудченко// Аппаратура и методы рентгеновского анализа, Л.-1983.- Вып. 30.- с.23-32.

31. X-ray and x-ray electron spectroscopic study of the electron structure of tin compounds with iron, cobalt and nickel/ V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, E.G.Litvin and V.Ya.Nagornyi// Phys. Metals. - 1982. - 4, N1.- p.56-64.

32. Исследование электронного строения соединений олова с железом, кобальтом и никелем/ В.В.Немошкालенко, В.Н.Уваров, Е.Г.Литвин// УФЖ.- 1984.- 29, N10.- с.1536-1542.

33. X-ray emission spectra and phase-structure transitions of $Pb_2Sr_2YCu_3O_{8+\delta}$ ($\delta = 0-1.9$)/ V.V.Nemoshkalenko, V.N.Uvarov, A.G.Popov, L.V.Timoshevskaja, N.V.Dan'ko, V.S.Melnikov// Physica C.- 1995.- 252, Nos. 3&4.- p.313-318.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electronic band properties and superconductivity in $La_{2-y}X_yCuO_4$ / L.F.Mattheiss// Phys. Rev. Lett.-1987.-58, N10.- p.1029-1033.

2. Рентгеновские спектры и электронное строение некоторых металлоксидных соединений/ В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко и др.// СФХТ.-1990.- 3, N5.- с.867-876.

3. Электронная структура и рентгеновские эмиссионные спектры $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ / В.Н.Антонов, Вл.Н.Антонов, В.Г.Баряхтар и др.// ФНТ.-1989.- 15, N4.- с.389-396.

4. Electronic structure of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ studied by soft-x-ray fluorescence spectroscopy with tunable excitation/ J.H.Guo, S.M.Butorin, N.Wassdahl et al.// Phys.Rev.B.- 1994. -49, N2.- p.1376-1380.

5. Электронное строение высокотемпературных сверхпроводников на основе $La-Sr(Ba)-Cu-O$ и $Y-Ba-Cu-O$ керамик. Спектральные методы исследования/ В.В.Немошкаленко, В.Н.Уваров// Магнитные и электронные свойства материалов.- Киев: Наук.думка, 1990.- Вып. 2.- с.3-39.

6. Relationship between radiation-induced orthorhombic-tetragonal transformation and loss superconductivity in $YBa_2Cu_3O_7$ / R.P.Gupta, M.Gupta// Phys.Rev.B.- 1992.- 45, N17.- p.9958-9965.

7. Влияние гамма-, альфа- и нейтронного излучений на температуру перехода в сверхпроводящее состояние таллиевых высокотемпературных сверхпроводящих керамик/ В.В.Громов, В.В.Иванов, И.Б.Попов// СФХТ.- 1991.- 4, N4.- с. 746-749.
8. Исследование состояний атомов меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при температурах 300 и 80 К/Л.Н.Мазалов, Д.М.Толстяков, В.В.Мурахтанов и др.// ЖСХ.- 1989.- 30, N5.- с.78-82.
9. Исследование электронного строения слоистых соединений графита с железом по рентгеновским спектрам/ А.Т.Шуваев, В.А.Кондаков, В.Н.Уваров и др.// ЖСХ.- 1979.- 20, N4.- с.736-738.

SUMMARY

Uvarov Victor Nickolaevich "X-ray spectral investigation of the electronic structure of the high- T_c superconductors and lattice-similar low-dimensional compounds".

The phys.-math. doctor high degree thesis. The spec. 01.04.07.- solid state physics, Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1996.

Thirty-three papers are applied in which the new effects and phenomena have been discovered and studied in the low-dimensional crystals of different nature (insulators, semiconductors and metal systems) on the ground of advanced original X-ray spectral methods, using of quantum-mechanical calculations and X-ray photoelectron spectroscopy. The mechanism of charge conjugation has been revealed in Ln-, Sr-containing metal oxides of variable composition. The correlation of copper atomic charge states with critical temperatures of superconducting transition of metal oxides has been discovered. The mechanism of superconductivity suppression in the system of doped by sulfur 123 HTSC has been proposed. The radiation annealing phenomenon of the subjected to the γ - and ultrasoft X-ray irradiation Bi-containing HTSC (2223 phase) has been disclosed. When Y-, Ti-containing metal oxides went to superconducting state the changes in populations of copper atoms states were detected. The peculiarities of the valence bands' structure, charge and spin atomic densities of layered crystals with Se, Nb and Re have been revealed. It was proved that alloys of tin with iron, cobalt and nickel belong to low-dimensional compounds. It was shown that fusion temperatures of these alloys correlate with their electronic structure.

АННОТАЦІЯ

Уваров Виктор Николаевич "Рентгеноспектральное исследование электронного строения высокотемпературных сверхпроводников и структурноподобных низкоразмерных соединений".

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07. - физика твердого тела, Институт металлофизики НАН Украины, Киев, 1996.

Защищено 33 работы, в которых на основе развитых оригинальных рентгеноспектральных методик, использования квантовомеханических расчетов и рентгенофотоэлектронной спектроскопии обнаружены и изучены новые эффекты и явления в кристаллах низкой размерности различной природы (изоляторы, полупроводники, металлические системы). Выявлен механизм зарядового сопряжения в лантаностронциевых металлооксидах переменного (по стронцию) состава. Обнаружены корреляции зарядовых состояний атомов меди со значениями критических температур перехода металлооксидов в сверхпроводящее состояние. Предложен механизм подавления сверхпроводимости в системе 123 ВТСП при их легировании серой. Обнаружено явление радиационного отжига висмутовых ВТСП (фаза 2223), подвергнутых малодозовому γ и ультрамягкому рентгеновскому облучению. Зарегистрированы изменения в заселенностях состояний атомов меди при переводе иттрий и таллий содержащих металлооксидов в сверхпроводящее состояние. Выявлены закономерности в строении валентных зон, в формировании зарядовых и спиновых атомных плотностей в слоистых диселенидах ниобия и рения. Обоснована принадлежность станидов железа, кобальта и никеля к соединениям пониженной размерности, показано, что температуры плавления станидов коррелируют с характеристиками их электронного строения.

Ключові слова: низьковимірні сполуки, високотемпературні надпровідники, шарові діхалькогеніди, станиди перехідних металів, електронна структура, рентгенівська спектроскопія, рентгенофотоелектронна спектроскопія, квантовомеханічні розрахунки, валентна смуга, валентна зона, електронна та спінова густина, атомні заряди.

Ав 34.041

ІМФ НАН України. Підп. до друку 5 02. 96 р. Формат 60х84¹/16.

Зам. 18-96

Тираж 100 пр.