

*На правах рукописи*

СИДОРОВ Владимир Викторович

**СПЕКТРОСКОПИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва 2010 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор НИЯУ МИФИ  
**Менушенков Алексей Павлович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
**Паршин Петр Петрович**  
  
доктор физико-математических наук,  
профессор НИЯУ МИФИ  
**Троян Виктор Иванович,**  
кафедра «Физико-технических проблем  
метрологии»

Ведущая организация: Физический факультет  
Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова

Защита состоится «**26**» **января 2011**г. в **15** часов **00** минут  
на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 при НИЯУ «МИФИ»  
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31, тел. 323-95-26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ «МИФИ».

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации, по адресу 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31, НИЯУ МИФИ, диссертационный совет Д 212.130.06.

Ученый секретарь диссертационного совета



В.П.Яковлев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Редкоземельные элементы играют ключевую роль в создании материалов для высокотехнологичных сфер науки и техники, таких как катализаторы, сверхпроводники, постоянные магниты, источники тока и многое другое. В настоящей работе были изучены такие соединения, как высокотемпературные сверхпроводники  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  с электронным и дырочным типами проводимости соответственно, редкоземельные магниты на основе  $\text{SmCo}_5$  и промежуточновалентные соединения  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$ .

Соединение  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  (NCCO) является высокотемпературным сверхпроводником с электронным типом проводимости, в структуре которого имеется только одна  $\text{CuO}_2$  плоскость на элементарную ячейку без апикальных ионов кислорода над ионами меди. Соединение  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (LSCO) является высокотемпературным сверхпроводником с дырочным типом проводимости, структура которого состоит из  $\text{CuO}_6$  октаэдров. К настоящему времени существует значительное число независимых экспериментальных свидетельств существования низкотемпературных локальных структурных неоднородностей в сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$  плоскости купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Считается, что эти неоднородности существенны для механизма сверхпроводимости. Однако, остается открытым вопрос, является ли влияние фононной подсистемы критичным для спаривания носителей или для обеспечения жесткости фазы когерентного сверхпроводящего состояния [1]. В связи с этим большой интерес представляет исследование особенностей локальной атомной структуры сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$  плоскости.

Появление сплавов на основе соединения  $\text{SmCo}_5$  явилось качественным скачком в развитии магнитотвердых материалов. Хотя теоретический предел коэрцитивной силы  $H_{ci}$  этих сплавов, благодаря чрезвычайно высокой магнитокристаллической анизотропии интерметаллида  $\text{SmCo}_5$ , составляет  $\approx 400$  кЭ, достигнутая величина  $H_{ci}$  порошков и спеченных сплавов на порядок ниже ( $\leq 40$  кЭ). Экспериментально установлено, что для получения высоких гистерезисных характеристик спеченные магниты должны быть несколько обогащены самарием по сравнению со стехиометрическим составом  $\text{SmCo}_5$  [2]. Как оказалось, небольшое обогащение самарием является необходимым условием для формирования специфической неравновесной микроструктуры, обуславливающей рост коэрцитивной силы спеченных магнитов в процессе их термообработки. В настоящее время существуют две различные точки зрения на формирование высококоэрцитивного состояния в сплавах на основе соединения  $\text{SmCo}_5$ . В соответствии с гипотезой «идеальной кристаллической структуры» его появление связано с уменьшением количества различного рода дефектов в зернах основной  $\text{SmCo}_5$  фазы и с приближением структуры этих зерен к идеальной [3]. Эта гипотеза имеет ряд недостатков. Согласно второй гипотезе рост  $H_{ci}$  в спеченных  $\text{SmCo}_{5\pm x}$  магнитах, обогащенных как самарием, так и кобальтом, индуцирован фазовыми превращениями, проис-

ходящими в их структуре [4, 5]. Несмотря на многочисленные исследования процессов формирования высококоэрцитивного состояния в сплавах и постоянных магнитах на основе соединения  $\text{SmCo}_5$  до сих пор остаются предметом дискуссий изменения тонкой структуры спеченных магнитов при их термообработке, приводящие к резкому повышению  $H_{ci}$  (от 1 до 40 кЭ).

Промежуточновалентные соединения представляют собой интереснейший класс соединений  $f$ -элементов с различными аномальными свойствами электронной и кристаллической структур. Они характеризуются на качественном уровне тем, что в них на каждом центре происходят быстрые переходы между состояниями разной валентности. Эти переходы имеют квантовую природу и вызываются недиагональными матричными элементами гамильтониана типа членов гибридизации, а также, возможно, аналогичными членами в кулоновском (и электрон - фононном) взаимодействии [6]. В таких соединениях  $4f$  - оболочка теряет свою стабильность, и близкими по энергии оказываются состояния с разным числом  $f$  - электронов на центре (например, состояния  $4f^n$  и  $4f^{n-1} + \text{электрон в зоне проводимости}$ ), и энергия, необходимая для перевода электрона из  $f$  - оболочки в зону проводимости, мала или равна нулю. В силу такого резонанса возможными становятся переходы между разными конфигурациями,  $f$  - электроны приобретают частично зонный характер, среднее число  $f$  - электронов на центр (валентность иона) становится нецелым и т.д. Для изучения локальной структуры этого класса веществ не годятся «интегральные» методы - рентгеноструктурного анализа и нейтронного рассеяния, так как они обладают слабой чувствительностью к ее особенностям, но можно использовать метод рентгеновской спектроскопии поглощения, чувствительный к локальному окружению атомов. Промежуточная валентность характерна для таких редкоземельных элементов, как церий (1 электрон на  $4f$  уровне), европий, самарий ( $4f$  уровень наполовину заполнен) и иттербий ( $4f$  уровень заполнен). Двух- и трехвалентные конфигурации иттербия  $4f^{14}6s^2$  и  $4f^{13}5d^16s^2$  соответственно. В работе исследована валентность редкоземельного иона Yb таких соединений, как  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$ .

Таким образом, наличие редкоземельных ионов в структуре сложных соединений приводит к значительному разнообразию их физико-химических свойств. При этом важно отметить, что макроскопические свойства соединений непосредственно связаны с особенностями их локальной электронной и кристаллической структур, что и обусловило направленность диссертационной работы.

Целью работы является экспериментальное исследование локальной электронной и кристаллической структуры ряда сложных соединений на основе редкоземельных ионов для установления корреляции локальных особенностей с их основными макроскопическими свойствами.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи исследований:

1. Исследование влияния типа допирования (дырочного или электронно-

го) исходных диэлектриков  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  на локальную структуру  $\text{CuO}_2$  плоскости высокотемпературных сверхпроводников  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

2. Экспериментальное исследование характера колебаний ионов кислорода в  $\text{CuO}_2$  плоскости ВТСП с электронным (NCCO) и дырочным (LSCO) типом проводимости с целью прояснения роли фононной подсистемы в механизме высокотемпературной сверхпроводимости
3. Экспериментальное исследование влияния содержания кобальта на локальную кристаллическую структуру высококоэрцитивных сплавов  $\text{SmCo}_{5\pm x}$  и установление характера локальных перемещений атомов при трансформации кристаллической структуры в процессе различных термических обработок сплавов  $\text{SmCo}_{5\pm x}$  до- и за-стехиометрических составов
4. Экспериментальное исследование валентного состояния иттербия в зависимости от состава в промежуточновалентных соединениях  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$

Для выполнения поставленных в данной работе задач в качестве основного метода исследований была выбрана рентгеновская спектроскопия поглощения (XAFS - спектроскопия) с использованием синхротронного излучения, которая является методом, избирательно чувствительным к определенному типу элементов в сложных химических соединениях. Достоинством метода спектроскопии рентгеновского поглощения является возможность изучать структуру и свойства многокомпонентных материалов на локальном уровне, благодаря способности отдельно исследовать окружение атомов разного сорта и высокой селективной чувствительности к локальному окружению. С его помощью можно исследовать валентное состояние ионов и структуру дефектов в кристаллах, то есть то, что практически невозможно исследовать такими методами структурного анализа как дифракция нейтронов, электронов и рентгеновских фотонов на кристалле. Кроме того, высокое временное разрешение (время возбуждения фотоэлектрона рентгеновским квантом составляет менее  $10^{-15}$  с) открывает возможности, недоступные другим «локальным» методам, например мессбауэровской спектроскопии, характерное временное разрешение которой не превышает  $10^{-9}$  с.

#### Научная новизна работы.

1. Впервые обнаружена существенная локальная динамическая деформация сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$  плоскости высокотемпературного сверхпроводника, допированного электронами,  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  в виде колебаний ионов кислорода в двухъямном потенциале. Впервые показано, что двухъямный потенциал является общим свойством ВТСП как с электронным, так и с дырочным типами допирования. Для объяснения сложного характера колебаний ионов кислорода в сверхпроводящей

CuO<sub>2</sub> плоскости использована предложенная ранее А.П. Менушенковым с соавторами феноменологическая модель взаимосвязи локальной электронной и локальной атомной структур в сверхпроводящих оксидах Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> [7, 8] и La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> [9]. С помощью данного описания удается объяснить причину фазового перехода диэлектрик-металл и появления сверхпроводящего состояния в Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>.

2. Исследованы особенности локального кристаллического окружения самария в спеченных магнитах SmCo<sub>5±x</sub>, определены параметры локального кристаллического окружения самария. Впервые для SmCo<sub>5±x</sub> проведен вейвлет-анализ EXAFS - спектров, что позволило разделить вклад легких (Co) и тяжелых (Sm) атомов в ближайшем окружении самария. Обнаружено, что при нарушении стехиометрии SmCo<sub>5</sub> за счет обогащения образцов самарием возникает искажение решетки в виде неупорядоченных дефектов упаковки, что согласуется с гипотезой высококоэрцитивного состояния спеченных SmCo<sub>5±x</sub> магнитов, индуцированного фазовыми превращениями, изменяющими состояние поверхности зерен основной фазы.
3. Определена зависимость валентности иона иттербия в промежуточно-валентных соединениях Y<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub> и YbFe<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub> от химического состава. Обнаружен резкий скачок валентности в Y<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>, коррелирующий со структурным фазовым переходом от обычной к двойной гексагональной плотноупакованной решетке ГПУ → ДГПУ.

#### Научная и практическая ценность.

Полученные в диссертационной работе результаты важны для дальнейшего развития и систематизации представлений о природе высококоэрцитивного состояния спеченных магнитов, высокотемпературного сверхпроводящего состояния и состояния с промежуточной валентностью. Проведенные исследования также будут способствовать решению задачи создания на основе редкоземельных соединений новых функциональных материалов с заданными свойствами, например, магнитов с требуемой коэрцитивной силой.

#### Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты экспериментального исследования локальной структуры высокотемпературных сверхпроводников с электронным Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-δ</sub> и дырочным La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> типами проводимости
2. Феноменологическое описание фазового перехода диэлектрик - металл при допировании исходного диэлектрика Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> церием и появление сверхпроводящего состояния в электронном ВТСП Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-δ</sub>
3. Результаты экспериментального исследования локальной кристаллической структуры высококоэрцитивных магнитов на основе SmCo<sub>5</sub>

4. Установление характера локального смещения атомов при образовании высококоэрцитивной фазы в обогащенных самарием образцах  $\text{SmCo}_5$
5. Результаты экспериментального исследования валентного состояния иона иттербия промежуточновалентных соединений  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$
6. Установление корреляции между валентным состоянием иттербия и кристаллической структурой соединений

Достоверность научных результатов обеспечивается корректной постановкой изучаемых задач и их физической обоснованностью, уникальностью использованных методик и сравнением с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

Личный вклад соискателя. Автор лично проводил измерения температурных зависимостей EXAFS и XANES спектров исследуемых соединений на EXAFS - станциях E4 и I811 синхротронных центров DESY (Гамбург, Германия) и MAX-lab (Лунд, Швеция) и компьютерное моделирование полученных спектров. Постановка задач исследования, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнена совместно с руководителем и соавторами опубликованных работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 159 наименований. Общий объем работы составляет 133 страницы, включая 48 иллюстраций и 4 таблицы.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на третьем международном симпозиуме по исследованию взаимосвязей структуры со свойствами в твердотельных материалах (Штутгарт, Германия, 2010 г.), 19th Международной конференции по металлургии и магнитным материалам (Rožnov pod Radhoštěm, Чехия, 2010 г.), XIV Международной конференции по использованию спектроскопии рентгеновского поглощения (Камерино, Италия, 2009 г.), Международной конференции по прикладному магнетизму InterMag 2008 (Мадрид, Испания, 2008 г.), 1-ой Международной казахстанско-российско-японской конференции и VI российско-японском семинаре «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», VI и VII Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ) (Москва, 2007 и 2009 г.), Научной конференции ИСФТТ РНЦ «Курчатовский институт» (Москва, 2007 г.), X Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону - пос. Лоо, 2007 г.), Научных сессиях МИФИ 2007-2009.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 22 печатных работы, в том числе 4 статьи в журналах, включенных ВАК РФ в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, 9 статей в сборниках трудов международных и национальных конференций и ежегодных отчетах научных центров и 9 тезисов докладов, опубликованных в сборниках тезисов конференций и симпозиумов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы, указана научная новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава уделена литературному обзору по высокотемпературным купратным сверхпроводникам, магнитным сплавам на основе SmCo и проблеме промежуточной валентности. Проводится анализ имеющихся к настоящему моменту данных об исследуемых соединениях, описываются их свойства, структура и особенности. Отмечено, что, несмотря на относительно большое число экспериментальных и теоретических работ, ряд вопросов все еще не достаточно исследован.

Вторая глава посвящена рассмотрению основ рентгеновской спектроскопии поглощения. Описываются методы рентгеновской спектроскопии поглощения - EXAFS и XANES, рассматриваются физические основы обоих методов. Формулируются основные понятия и термины, даются формулы, используемые для моделирования EXAFS - функций. Приведена схема экспериментальной установки, описывается процедура записи спектра, его обработки и извлечения структурных параметров. Дано описание методов Фурье - и вейвлет - анализа, рассмотрены основные источники погрешности в методике EXAFS.

В третьей главе рассмотрены результаты измерений EXAFS - и XANES - спектров в высокотемпературных сверхпроводниках  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . Измерения проводились на двух различных типах образцов. Поскольку  $T'$  структура не имеет апикальных атомов кислорода, были использованы поликристаллические керамические образцы  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  с концентрациями  $x = 0, 0.15, 0.2$ , синтезированные методом твердотельной реакции.  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  образцы были отожжены в обедненной гелиевой атмосфере в течение 10 часов при температуре  $1050^\circ\text{C}$  для достижения сверхпроводящих свойств. После этой процедуры при измерении магнитной восприимчивости наблюдался сверхпроводящий переход с критической температурой  $T_c = 23.0\text{ K}$  и шириной  $\Delta T \approx 2.0\text{ K}$ .

Чтобы корректно проанализировать EXAFS данные ВТСП с  $T$  структурой надо провести поляризационные измерения EXAFS - спектров монокристаллов, поскольку длины связей Cu-O(1) и Cu-O(2) внутри и вне плоскости близки и интерферируют в EXAFS - спектре. Высококачественный монокристалл  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  размером  $4 \times 2 \times 7\text{ мм}^3$  был приготовлен методом плавающей зонной плавки без использования тигля с радиационным нагревом. Образец имеет следующие параметры сверхпроводимости: критическая температура  $T_c = 39.2\text{ K}$  и ширина  $\Delta T = 0.5\text{ K}$ .

Спектры снимались выше  $K$  края поглощения меди (8979 эВ) на линии E-4 (DESY, Гамбург, Германия) накопителя DORIS-III. Энергетическое разрешение двухкристаллического кремниевого монохроматора Si(111) (отстроенного для отражения  $\sim 50\%$  падающего излучения, чтобы минимизировать высшие гармоники) с шириной щели 0.3 мм при энергиях порядка 9 кэВ



составляет 1.4 эВ. Низкотемпературные измерения проводились с использованием прокачанного гелиевого криостата с контролем температуры  $\pm 1$  К при 300 К и 0.1 К при 5 К. Спектры на «прохождение» для NCCO измерялись на спрессованном с целлюлозой поликристаллическом образце с оптимальной толщиной. Поляризационные флуоресцентные LSCO спектры измерялись 7-пиксельным Si(Li) детектором на монокристалле, помещенном в держатель таким образом, чтобы обеспечить  $E||ab$  поляризации с углом падения рентгеновского излучения  $45^\circ$ . Для анализа EXAFS - спектров использовался программный пакет VIPER [10].

На рисунке 1 (слева) представлены экспериментальные EXAFS - функции  $\chi(k)k^2$  для LSCO со степенью допирования  $x=0.15$  и NCCO с  $x=0, 0.15, 0.2$  соответственно, измеренные выше  $K$  края меди при 10 К. Отсутствие сигнала в фурье - преобразованиях для малых значений  $r$  на рисунке 1 (справа) указывает на правильность процедуры выделения  $\mu_0$ .

На рисунке 2 показаны модули преобразований фурье для EXAFS - функций NCCO с  $x=0, 0.15, 0.2$  и LSCO  $x=0.15$ , измеренных выше  $K$  Cu края поглощения при различных температурах.

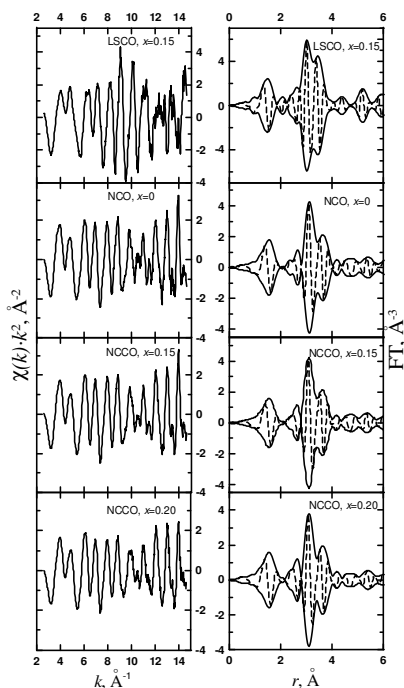


Рис. 1. Экспериментальные EXAFS - функции  $\chi(k)k^2$  (слева), измеренные выше  $K$  края меди, и соответствующие им модули и мнимые части фурье - преобразования (справа) для  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  при 10 К.

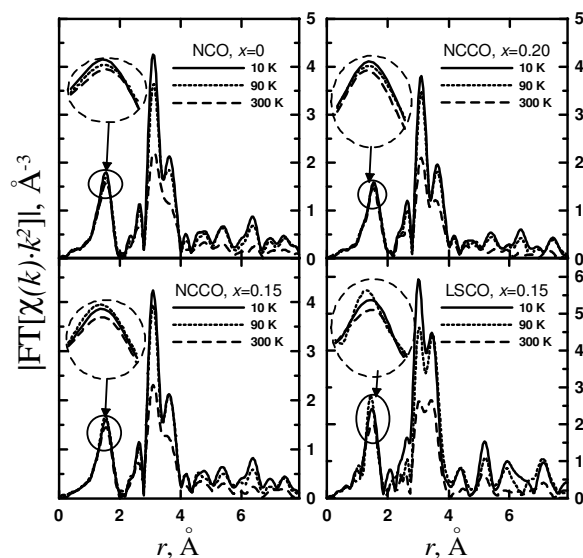


Рис. 2. Модули фурье - преобразований для  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  при 10, 90 и 300 К. Вставки показывают амплитуды первых пиков, соответствующих связи Cu-O(1).

На вставках к рисунку 2 показано, что для исходного диэлектрика  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  и передопированного металла  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  амплитуда Cu-O(1) пика монотонно уменьшается с увеличением температуры от 10 К до 300 К. Их экспериментальные  $\chi(k)k^2$  EXAFS - функции для первой координационной сферы Cu-O(1) хорошо описываются в традиционном гармоническом приближении,

что указывает на нормальные гармонические колебания кислорода в несверхпроводящих составах (рис. 3).

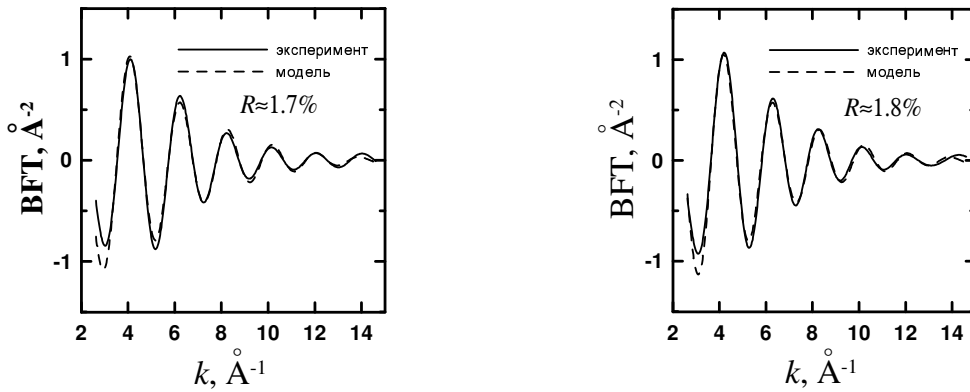


Рис. 3. Экспериментальная (сплошная) и модельная (штриховая)  $\chi(k)k^2$  EXAFS - функция для  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (слева) и  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  (справа) при 10 К для первой координационной сферы Cu-O(1).

Для сверхпроводящих образцов NCCO и LSCO амплитуда Cu-O максимума при температуре 90 К больше, чем при 10 К (рис. 2). Такое поведение аномально и, как результат, моделирование EXAFS - функции первой координационной сферы Cu-O(1) в  $\text{CuO}_2$  плоскости в гармоническом приближении не позволяет адекватно описать амплитуду и фазу экспериментальной EXAFS - функции при больших значениях модуля волнового вектора  $k > 11 \text{ \AA}^{-1}$  в отличие от исходных диэлектрических соединений  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Это говорит либо о возникновении сильных статических искажений при низких температурах, что противоречит данным нейтронной дифракции [11], либо о сильном отклонении колебаний ионов кислорода в сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$  плоскости от гармонического закона. Поэтому необходимо при моделировании вместо использования формулы для гармонических колебаний применить более общую исходную формулу для EXAFS - функции [12]:

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{k} |f_{\alpha}(\pi, k)| \int \frac{g_{\alpha\beta}(r)}{r^2} \sin(2kr + 2\delta_1(k) + \varphi_{\alpha}(\pi, k)) \exp(-2r/\gamma(k)) dr \quad (1)$$

Здесь суммирование ведется по координационным сферам,  $f_{\alpha}(k, \pi)$  - амплитуда рассеяния назад  $\alpha$  атомом для электрона с волновым вектором  $k$ ,  $g_{\alpha\beta}(r)$  - парная функция радиального распределения атомов (ПФРРА)  $\alpha$  вокруг  $\beta$  - центров, нормированная на координационное число  $N_{\alpha} = \int g_{\alpha\beta}(r) dr$ . Под знаком синуса стоит фазовый сдвиг, состоящий из сдвига фаз между исходной и отраженной волнами на пути до  $\alpha$  -го атома и обратно  $2kr$ , фазового сдвига при распространении электрона с  $l=1$  в потенциале собственного атома  $2\delta_1(k)$  и фазового сдвига обратного рассеяния на  $\alpha$  -м атоме  $\varphi_{\alpha}(k)$ .  $S_0^2$  - поправка, вызванная тем, что в ходе ионизации основной оболочки может возникнуть не только одна электронно-дырочная пара (основная вакансия + фотоэлектрон), но и более сложные возбуждения, которые вызваны многоэлектронными эффектами,  $\gamma(k)$  - длина свободного пробега фотоэлектрона.

Модельная EXAFS - функция для колебаний атомной пары поглотитель-рассеиватель строится следующим образом. Предположим, мы знаем потенциал этих осцилляций как параметрическую функцию межатомного расстояния. Решая стационарное уравнение Шредингера численно для частицы с приведенной массой атомной пары  $\alpha - \beta$ , можно получить парную функцию радиального распределения атомов  $\alpha$  в  $j$ -ой сфере вокруг  $\beta$  центров:

$$g_{\alpha\beta}^j(r) = N_j \sum_n |\Psi_n(r)|^2 \exp(-E_n/kT) / \sum_n \exp(-E_n/kT), \quad (2)$$

здесь  $N_j$  – координационное число  $j$ -ой сферы,  $E_n$  и  $\Psi_n$  –  $n$ -ый энергетический уровень и его соответствующая волновая функция. Фазовый сдвиг и амплитуда обратного рассеяния вычисляются с помощью FEFF кода. Параметры потенциала извлекаются с помощью подгонки модельной EXAFS - функции к экспериментальной.

Схожая аномалия EXAFS - спектров наблюдалась ранее для сверхпроводящего  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  (BKBO) [7, 8] и его EXAFS - функция была успешно смоделирована с использованием двухъямного потенциала для описания кислородных колебаний. Было показано, что причиной появления двухъямного потенциала является разница в электронном заполнении соседних октаэдрических комплексов. Часть октаэдров, обозначенных  $\text{Bi}\underline{\text{L}}^2\text{O}_6$ , содержит дырочную пару  $\underline{\text{L}}^2$  на верхней антисвязывающей молекулярной орбитали  $\text{Bi}b_s\text{-O}2p_{\sigma^*}$ . Остальные  $\text{BiO}_6$  октаэдры, содержащие электронную пару, представляют собой нестабильные молекулы с заполненной верхней антисвязывающей орбиталью. Локальные дырочные и электронные пары могут меняться местами при туннелировании из одного комплекса в другой. В результате этого ион кислорода, принадлежащий двум октаэдрам различного типа, осциллирует в сложном потенциале, потому что равновесное положение иона кислорода между двумя соседними комплексами с различным электронным заполнением осциллирует в соответствии с динамическим обменом  $\text{BiO}_6 \leftrightarrow \text{Bi}\underline{\text{L}}^2\text{O}_6$ . Такие колебания были описаны двухъямным потенциалом с большой вероятностью преодоления барьера, разделяющего минимумы потенциала.

В данной работе потенциал строился по аналогии со случаем BKBO, где часть ионов кислорода колеблется в одноямном параболическом потенциале, а часть в двухъямном, состоящем из двух парабол, непрерывно соединенных (рис. 4(справа)).

В наших расчетах мы предполагали, что количество ионов кислорода, осциллирующих в двухъямном потенциале, определяется количеством допирующихся дырок в LSCO или электронов в NCCO и равняется 15%. Остальные ионы осциллируют в одноямном параболическом потенциале. Результаты анализа EXAFS - спектров, представленные на рисунке 4, демонстрируют хорошее приближение модельной EXAFS - функции к экспериментальной во всем диапазоне волновых векторов. Отметим, что значительное ненулевое значение ПФРРА в районе барьера указывает на высокую вероятность туннелирования ионов кислорода между двумя ямами.

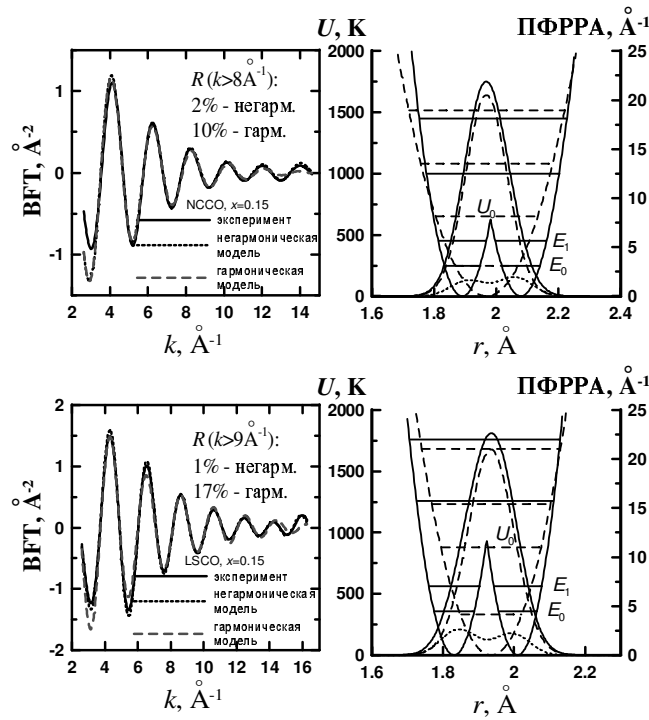


Рис. 4. Левая панель: экспериментальная (сплошная) и модельные (пунктирные) EXAFS - функции  $\chi(k)k^2$  первой координационной Cu-O(1) сферы для  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  (верхняя панель) и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (нижняя панель); Правая панель: модельный потенциал (гармонический и двухъямный) с соответствующими ПФРРА и энергетическими уровнями  $E_0, E_1, \dots$ . Суммарная ПФРРА показана сплошной линией, тогда как частичные ПФРРА показаны штриховой линией для гармонического потенциала и точечной линией для двухъямного потенциала.  $U_0$  – энергия потенциального барьера. Экспериментальные EXAFS - спектры измерены при температуре 10 К.

Рассмотрим взаимосвязь между локальной электронной и кристаллической структурами  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . Наши размышления основаны на глубокой аналогии эволюции локальной структуры по мере допирования в этих соединениях и в  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ . Эти соединения имеют схожие перовскитоподобные структуры, основанные на комплексах  $\text{BiO}_6$  или  $\text{CuO}_n$  ( $n = 4, 6$ ), соединенных общими ионами кислорода. Октаэдры  $\text{BiO}_6$  соединены во всех трех измерениях, а  $\text{CuO}_n$  комплексы соединяются только в  $\text{CuO}_2$  плоскости, что приводит к слоистой структуре купратов. Из-за сильной ковалентности связей  $\text{Bi}6s-\text{O}2p$  и  $\text{Cu}3d-\text{O}2p$  квазимолекулярные комплексы  $\text{BiO}_6$  и  $\text{CuO}_n$  представляют собой наиболее жестко связанные элементы структур. Поскольку плотность валентных электронов главным образом сконцентрирована внутри этих комплексов, они ответственны как за структурные особенности, так и за электронные свойства висмутатов и купратов.

В отличие от  $\text{BaBiO}_3$  соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  представляют собой структуру, состоящую из идентичных  $\text{CuL}^1\text{O}_n$  ( $n = 4, 6$ ) комплексов с одним электроном и одной дыркой на верхней антисвязывающей орбитали  $\text{Cu}3d-\text{O}2p_{\sigma^*}$  каждого из комплексов.

Исходные соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  - изоляторы моттовского типа (см. левую часть верхней и нижней панелей рисунка 5), поскольку перенос

заряда из одного комплекса в соседний требует энергетических затрат, потому что это приводит к изменению электронной структуры обоих комплексов. Наличие неспаренных спинов в комплексах  $\text{CuL}^1\text{O}_n$  определяет антиферромагнитное основное состояние соединений.

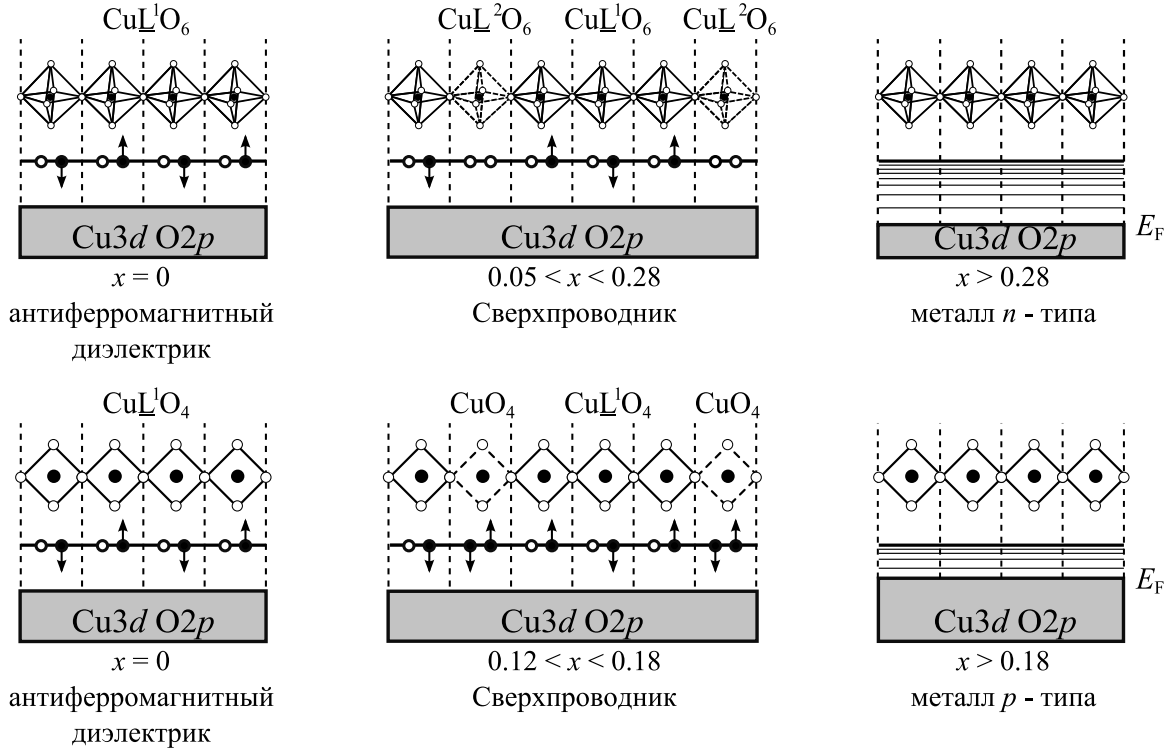


Рис. 5. Схема фазового перехода диэлектрик-металл для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (верхняя панель) и для  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  (нижняя панель). Локальные кристаллические структуры  $\text{CuO}_n$  ( $n = 4, 6$ ) комплексов (наверху каждой панели) и локальные электронные структуры (внизу каждой панели). Занятые состояния валентной зоны  $\text{Cu}3d\text{--O}2p$  показаны серым цветом. Черные и белые круги обозначают электроны и дырки соответственно. В левой части показана антиферромагнитная фаза исходных диэлектриков  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Сверхпроводящая фаза  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  с  $0.05 < x < 0.28$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  с  $0.12 < x < 0.18$  представлены в центре. Металлическое состояние с Ферми уровнем  $E_F$  в передопированном режиме показано справа: металл  $n$ -типа для LSCO при  $x > 0.28$  (верхняя панель) и металл  $p$ -типа для NCCO при  $x > 0.18$  (нижняя панель).

При замещении части атомов лантана в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  атомами стронция формируются октаэдрические комплексы  $\text{CuL}^2\text{O}_6$  с двумя свободными состояниями на верхней антисвязывающей орбитали (смотри рисунок 5, центр), поскольку ион  $\text{Sr}^{+2}$  имеет на один электрон меньше, чем ион  $\text{La}^{+3}$ . Замещение части атомов неодима атомами церия в  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  приводит к образованию  $\text{CuO}_4$  комплексов с полностью заполненными электронными состояниями на верхней антисвязывающей орбитали, поскольку ион  $\text{Ce}^{+4}$  имеет на один электрон больше, чем ион  $\text{Nd}^{+3}$ . Таким образом допирование  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  приводит к образованию локальных пар, т.е. комплексов  $\text{CuL}^2\text{O}_6$ , содержащих дырочную пару, и  $\text{CuO}_4$ , содержащих электронную пару. Туннелирование электрона из одного комплекса на свободные уровни соседнего комплекса приводит к взаимному обмену их электронных состояний. В случае LSCO туннелирование из  $\text{CuL}^1\text{O}_6$  в  $\text{CuL}^2\text{O}_6$  приводит к динамическому об-

мену  $\text{Cu}\underline{\text{L}}^1\text{O}_6 \leftrightarrow \text{Cu}\underline{\text{L}}^2\text{O}_6$ . В случае NCCO туннелирование из  $\text{CuO}_4$  в  $\text{Cu}\underline{\text{L}}^1\text{O}_4$  обеспечивает динамический обмен  $\text{CuO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}\underline{\text{L}}^1\text{O}_4$ . Пары переносятся в соседние комплексы при туннелировании, так что динамический обмен приводит к движению локальных пар. В то же время одномоментно переносится только один заряд. Он положителен для LSCO и отрицателен для NCCO, следовательно эти соединения имеют  $p$ - и  $n$ - типы проводимости при концентрации допирования  $x < 0.28$  для LSCO и  $x < 0.18$  для NCCO.

При низких температурах движение локальных пар становится когерентным как в ВКВО и это объясняет сверхпроводящее состояние в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  при концентрации стронция  $0.05 < x < 0.28$  и в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  при концентрации церия  $0.12 < x < 0.18$ .

В передопированном режиме ( $x > 0.28$ ) для LSCO концентрация дырочных пар становится слишком большой для того, чтобы волновая функция пар имела локальный характер и свободные электронные уровни  $\text{Cu}\underline{\text{L}}^2\text{O}_6$  комплексов делокализуются. Эти уровни расщепляются и перекрываются с наполовину заполненными  $\underline{\text{L}}^1$  уровнями комплексов  $\text{Cu}\underline{\text{L}}^1\text{O}_6$ . В результате этого формируется частично (менее чем наполовину) заполненная зона проводимости. Так что дырочное допирование исходного полупроводника  $p$ -типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  переводит его в обычный металл  $n$ -типа (см. рис. 5, верхняя панель, справа) в передопированном режиме.

В случае NCCO в передопированном режиме ( $x > 0.18$ ) электроны с полностью заполненных уровней комплексов  $\text{CuO}_4$  и с наполовину заполненных уровней комплексов  $\text{Cu}\underline{\text{L}}^1\text{O}_4$  делокализуются и вместе формируют зону, заполненную более чем наполовину, приводя к дырочному механизму проводимости в таких системах (см. рис. 5, нижняя панель, справа). Таким образом, электронное допирование исходного полупроводника  $n$ -типа  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  переводит его в металл  $p$ -типа в передопированном режиме и этот факт подтверждается измерениями коэффициентов Холла, дающими положительные значения констант Холла при  $x > 0.18$  [13].

В нашем феноменологическом описании мы полагаем, что локальные электронные (дырочные) пары появляются в комплексах  $\text{CuO}_n$  ( $n = 4, 6$ ) в результате допирования исходных диэлектриков  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) атомами Ce(Sr). По-видимому, перовскитоподобная решетка стабилизирует эти локальные пары. Решающей ролью колебаний решетки (фононной подсистемы) в нашей модели является обеспечение фазовой жесткости, т.е. способности обеспечивать фазовую когерентность движения локальной пары при  $T < T_c$  [1]. Мы предполагаем, что эта когерентность при низкой температуре обеспечивается особенностями перовскитоподобной структуры. В сверхпроводящих перовскитоподобных оксидах существует мягкая коллективная вращательная мода комплексов  $\text{BiO}_6$  ( $\text{CuO}_n$ ), которая не вымерзает при низкой температуре [14]. Так что расстояние между минимумами двухъямного потенциала модулируется этой коллективной вращательной модой и вследствие этого частота туннелирования кислородного иона между ямами потенциала ограничена частотой мягкой вращательной моды или ее гармониками. Ко-

лебания кислородного иона в двухъямном потенциале коррелируют с полудыхательной фононной модой вдоль  $[100]$  осей. Схематическое изображение колебаний иона кислорода в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  показано на рис. 6.

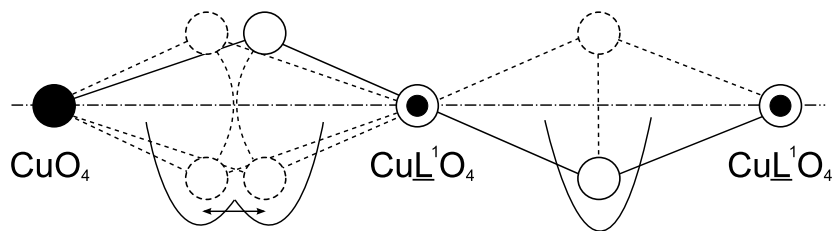


Рис. 6. Колебания ионов кислорода в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  при наличии коллективной вращательной моды комплексов  $\text{CuO}_4$ . Атомы кислорода, принадлежащие различным комплексам, (слева) колеблются в двухъямном потенциале. Атомы кислорода, принадлежащие эквивалентным комплексам, (справа) осциллируют в обычном гармоническом потенциале. Коллективные колебания комплексов  $\text{CuO}_4$  модулируют расстояние между минимумами в двухъямном потенциале, которое максимально при максимальном отклонении от оси и минимально, когда атомы кислорода пересекают линию Cu-Cu. В этот момент вероятность туннелирования иона кислорода между двумя ямами максимальна.

При низкой температуре вероятность туннелирования между двумя ямами достигает своего максимума, когда ионы кислорода пересекают направление Cu-Cu из-за колебаний в коллективной вращательной моде комплексов  $\text{CuO}_n$ , что гарантирует фазовую когерентность между колебаниями в двухъямном потенциале и в полудыхательной моде. Это обеспечивает когерентность движения локальной пары, т.е. способность сверхпроводящего состояния проводить сверхток. Когда температура поднимается выше критической, вероятность туннелирования возрастает и кислородные ионы могут туннелировать в любой момент, а не только когда они пересекают оси  $[100]$ -типа (Cu-Cu направления). Это разрушает фазовую когерентность между колебаниями иона кислорода в двухъямном потенциале и в полудыхательной моде. В результате этого фазовая когерентность движения локальной пары разрушается и сверхпроводимость исчезает.

Таким образом, впервые обнаружена локальная динамическая деформация решетки в  $\text{CuO}_2$  плоскости в  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ , которая, вероятно, связана с колебаниями части ионов кислорода в двухъямном потенциале. Предложенное феноменологическое описание объясняет появление аномальных колебаний вследствие локальной зарядовой неоднородности  $\text{CuO}_2$  плоскости, возникающей из-за различного электронного заполнения соседних  $\text{CuO}_4$  комплексов, фазовый переход диэлектрик - металл в электронодопированных и дырочнодопированных ВТСП и возникновение сверхпроводящего состояния и предполагает одинаковый механизм когерентного движения локальных электронных или дырочных пар для NCCO и LSCO, что ставит под сомнение модель поляронов Яна-Теллера для  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.1}$ , развиваемую в работах Бишопа [15] и требующую наличие апикальных ионов кислорода в структуре решетки.

Четвертая глава посвящена результатам измерений XAFS - спектров в

интервале температур  $4.2 \div 300$  К, снятых выше  $L_{III}$ -Sm края поглощения в магнитных материалах с высокой коэрцитивной силой  $\text{SmCo}_{5\pm x}$ . Определяются параметры локального кристаллического окружения самария. Изучен механизм обогащения самарием образцов с его повышенным содержанием.

Образцы  $\text{SmCo}_x$  были изготовлены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Затем они были оттожены в вакуумной печи 3 часа при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , 5 часов при  $1000^\circ\text{C}$ , 10 часов при  $900^\circ\text{C}$  и 20 часов при  $700^\circ\text{C}$ . После каждого этапа отжига образцы охлаждались до комнатной температуры. Химический состав образцов представлен в таблице 1. Измерения EXAFS - спектров  $\text{SmCo}_x$  проводились на линии E4 синхротронного центра HASYLAB (DESY, Германия) в режиме «на пропускание». Для анализа EXAFS - спектров использовался программный пакет VIPER [10].

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов Sm-Co

N	N8	N7	N1	N2	N6	N3	N4
Sm, ат.%	13.2	15.5	16.3	16.8	17.2	20.1	21.1
Co, ат.%	86.8	84.5	83.7	83.2	82.8	79.9	78.9

На рис. 7(слева) представлены модули фурье - преобразований EXAFS - функций  $\chi(k) \cdot k^2$ , полученных из EXAFS - спектров образцов N1-N4 после отжига при  $900^\circ\text{C}$ , измеренных выше  $L_{III}$  - Sm края поглощения при  $T = 4.2$  К. Для извлечения структурной информации из полученных спектров в функции фурье - преобразования с помощью окна Ханнинга была выделена область, соответствующая ближайшим координационным сферам. Затем с помощью обратного фурье - преобразования этой области были получены фильтрованные экспериментальные EXAFS - функции (рис. 7(справа)), моделирование которых проводилось в соответствии со стандартной формулой:

$$\chi(k) = \pm S_0^2 \sum_n \frac{|f_n(\pi, k)|}{kR_n^2} N_n \cdot \sin [2kR_n + 2\delta_1(k) + \phi_n(\pi, k)] e^{-2\sigma_n^2 k^2} e^{-2R_n/\gamma(k)}, \quad (3)$$

где  $\chi(k)$  - EXAFS - функция,  $N_n$  и  $R_n$  - координационное число и средний радиус  $n$ -й координационной сферы соответственно,  $\sigma_n^2$  - фактор Дебая-Валлера. Амплитуды  $|f_n(\pi, k)|$ , фазы обратного рассеяния  $2\delta_1(k) + \phi_n(\pi, k)$  и длина свободного пробега  $\gamma(k)$  рассчитываются с использованием программы FEFF [16].

Видно, что модули фурье - преобразования EXAFS - функций и отфильтрованные экспериментальные EXAFS - функции, соответствующие ближайшим сферам окружения самария, образцов N3 и N4 качественно отличаются от аналогичных для образцов N1 и N2. Это указывает на изменения локальной структуры образцов, происходящие вследствие изменения содержания самария. На рис. 8 показаны результаты моделирования отфильтрованных экспериментальных EXAFS - функций образцов N2 и N3 соответственно.



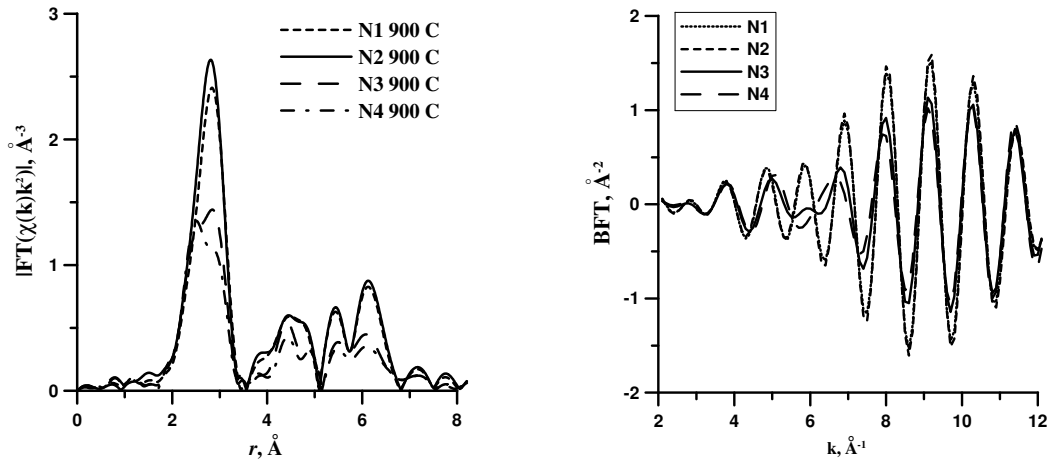


Рис. 7. Модули фурье - преобразований  $|F(r)|$  экспериментальных EXAFS - функций  $\chi(k) \cdot k^2$ , измеренных при  $T = 4.2$  К выше  $L_{III}$  края поглощения самария для образцов N1-N4 после отжига при  $900^\circ\text{C}$  (слева) и обратное фурье - преобразование вклада от первых координационных сфер (справа).

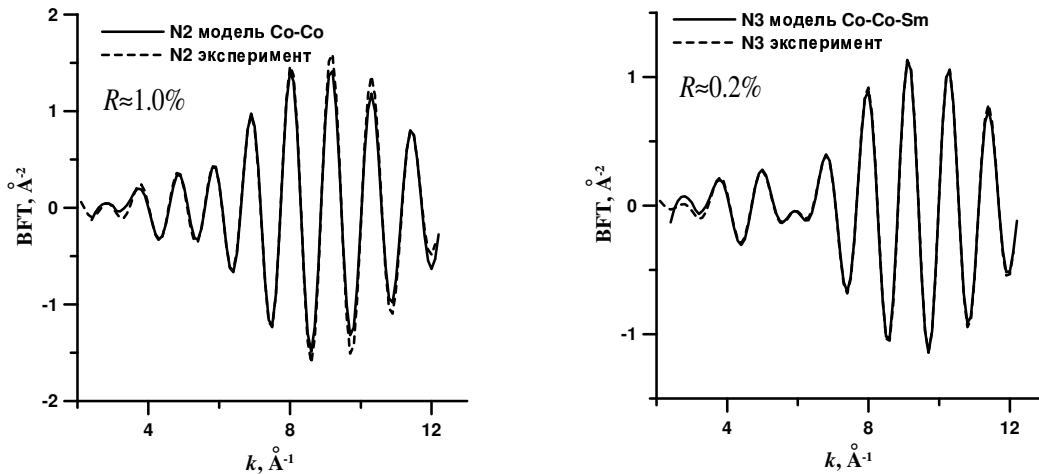


Рис. 8. Результаты обратного фурье - преобразования вклада от первых координационных сфер (пунктирная линия) и модельные EXAFS - функции (сплошная линия) для образцов N2 (слева) и N3 (справа), измеренных при  $T = 4.2$  К выше  $L_{III}$  края поглощения самария после отжига при  $900^\circ\text{C}$ .

Отфильтрованная EXAFS - функция образца N2 описывается двумя кобальтовыми сферами вокруг самария, как этого и можно было ожидать для чистой фазы  $\text{SmCo}_5$ . Отфильтрованную EXAFS - функцию застехиометрического образца N3 невозможно описать двусферной моделью локального окружения, включающей шесть и двенадцать атомов кобальта, с радиусами 2.89 и 3.17 Å соответственно (6Co+12Co), но удастся хорошо смоделировать трехсферной моделью: 6Co+9Co+3Sm. Анализ функций  $\chi(k) \cdot k^2$  этих образцов с помощью вейвлет-преобразования представлен на рис. 9. На трехмерном вейвлет-преобразовании для образца N4 (справа) видно наличие характерных пиков, соответствующих амплитудам рассеяния кобальта и самария, тогда как для N2 присутствует только пик характерный для амплитуды рассеяния одного кобальта (см. рис. 10).

Таким образом, при переходе от образца N2 к застехиометрическим образцам N3 и N4, обогащенным самарием, вид EXAFS - функций качествен-

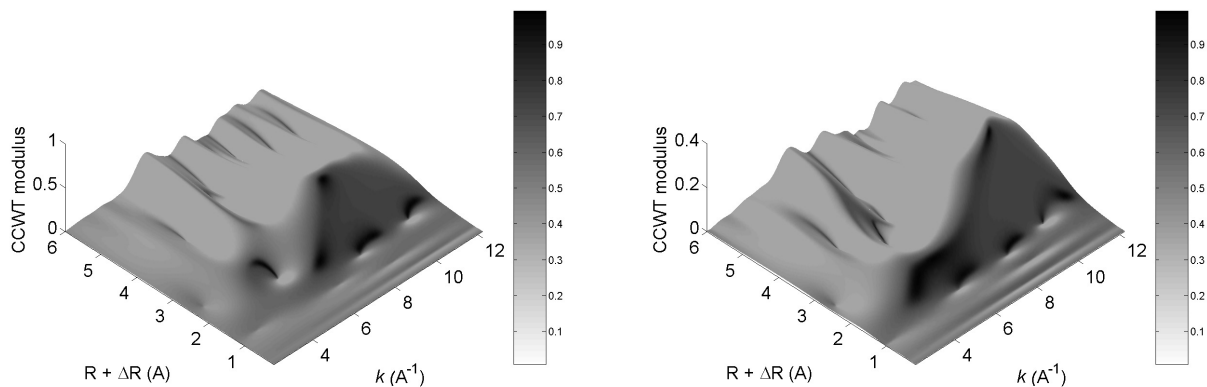


Рис. 9. Трехмерные вейвлет-преобразования экспериментальных EXAFS - функций  $\chi(k) \cdot k^2$  для образцов N2 (слева) и N4 (справа), измеренных при  $T = 4.2$  К выше  $L_{III}$  края поглощения самария после отжига при  $900^\circ\text{C}$ .

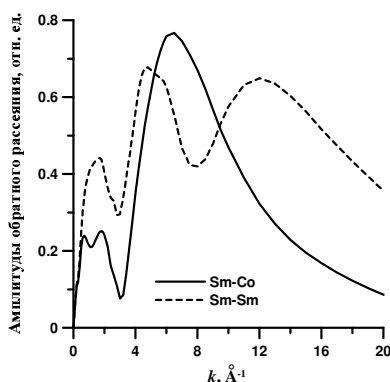


Рис. 10. Зависимость амплитуды обратного рассеяния от величины волнового вектора для Co и Sm атомов окружения самария в  $\text{SmCo}_5$ .

но изменяется, чему соответствует заметная перестройка в локальном окружении атомов самария в сторону обогащения самарием. Мы предполагаем, что в образцах, обогащенных самарием, появляются слои новой фазы в виде неупорядоченных дефектов упаковки. Исходная структура гексагональной фазы  $\text{SmCo}_5$  (тип  $D2_d$ ) показана на рис. 11 (слева) и может быть описана как последовательность блоков  $(Abc)\alpha$ , установленных без всякого смещения в плоскости  $(001)$ . Смешанный слой Sm-Co  $(Abc)$  состоит из трех подсистем:  $A$  состоит из атомов Sm,  $b$  и  $c$  из атомов Co.  $b$  и  $c$  подсистемы смещены по отношению к  $A$  подсистеме на вектора  $\vec{t} = 1/3a < 110 >$  и  $-\vec{t}$ .  $\alpha$ -слой состоит только из атомов кобальта. Исходный блок  $(Abc)\alpha$ , смещенный на векторы  $\vec{t}$  и  $-\vec{t}$  переходит в  $(Bca)\beta$  и  $(Cab)\gamma$  соответственно. Образование неупорядоченных дефектов упаковки сопровождается смещением слоя  $(Abc)$  на вектор  $\vec{t}$ , удалением слоя  $\alpha$  в плоскости дефекта и сдвигом подсистем из самария  $A$  и  $B$  по направлению друг к другу вдоль направления  $< 001 >$  (рис. 11) (справа).

В достехиометрических образцах N7 и N8 форма модулей фурье - преобразования EXAFS - функций, измеренных выше  $L_{III}$  - Sm (рис. 12 (слева)) края поглощения, также качественно отличается от формы для стехиометрическо-

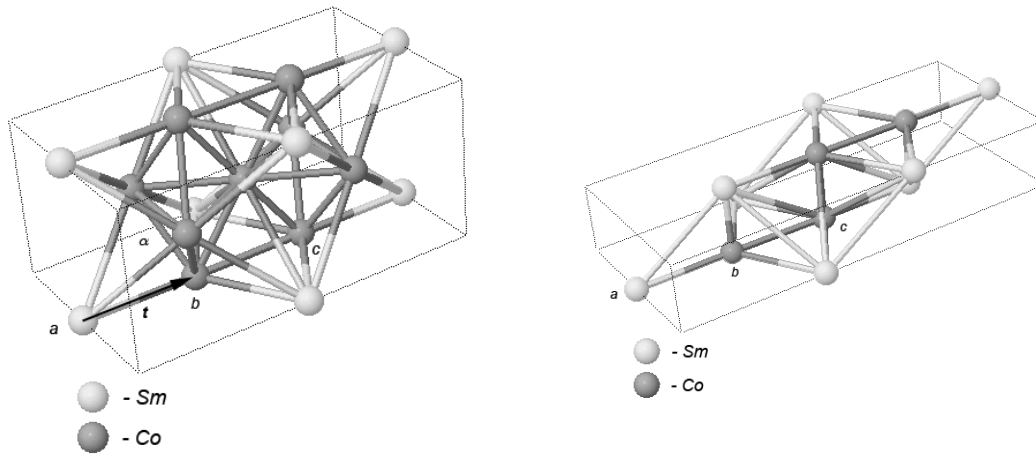


Рис. 11. Исходная структура фазы  $\text{SmCo}_5$  (слева) и деформированная структура при образовании неупорядоченных дефектов упаковки (справа).

го образца. Моделирование фильтрованной EXAFS - функции, соответствующей первому максимуму фурье - преобразования, с помощью двусферной модели ( $6\text{Co}+12\text{Co}$ ) (см. рис. 12 (справа)) показало, что с ростом содержания кобальта происходит изменение межатомных расстояний: сближение атомов кобальта между собой, которое можно приписать образованию «гантели» из атомов кобальта, и увеличение длины связи Sm-Co. Это является косвенным свидетельством о наличии фазы  $\text{SmCo}_{5+x}$ , обогащенной кобальтом. Образец N6 по составу и форме модуля фурье - преобразования близок к N2.

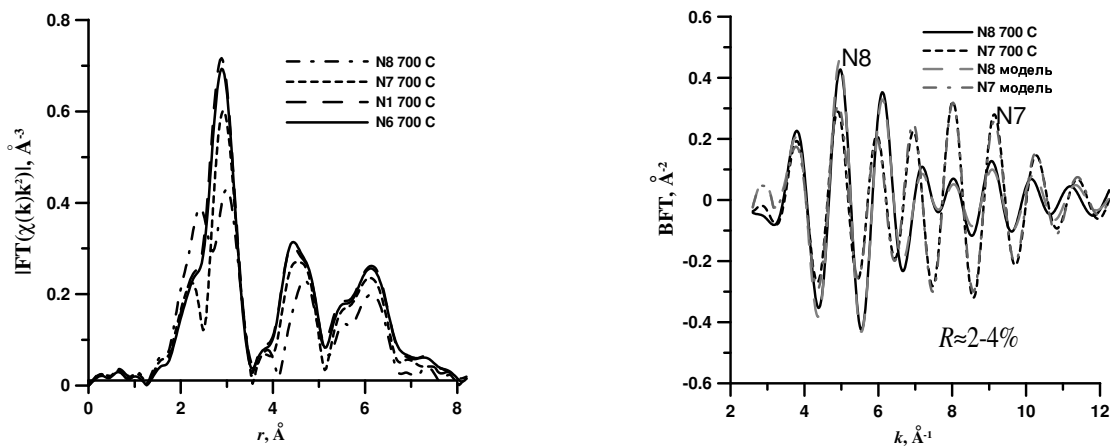


Рис. 12. Модули фурье - преобразований  $|F(r)|$  экспериментальных EXAFS - функций  $\chi(k) \cdot k^2$  для образцов N1, N6, N7 и N8 после отжига при температуре  $700^\circ\text{C}$ , измеренных при  $T = 300\text{ K}$  выше  $L_{III}$  края поглощения самария, (слева) и соответствующие им экспериментальная и модельная EXAFS - функции для N7 и N8 (справа).

Полученные результаты подтверждают гипотезу «высококоэрцитивного состояния, индуцированного фазовыми превращениями, изменяющими состояние поверхности зерен основной фазы» и согласуются с результатами, полученными методом рентгеновской дифракции сотрудниками НИТУ «МИСИС» для данных образцов [17].

В пятой главе рассмотрены результаты измерений XANES - спектров, снятых выше  $L_{III}$  края поглощения иттербия в промежуточновалентных соединений  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$ . Спектры рентгеновского поглощения измеря-

лись при комнатной температуре в режиме флюоресценции на станции i811 синхротронного центра MAX-lab университета г. Лунд (Швеция). Для определения зависимости промежуточной валентности этих соединений от химического состава был использован программный пакет XANDA [10].

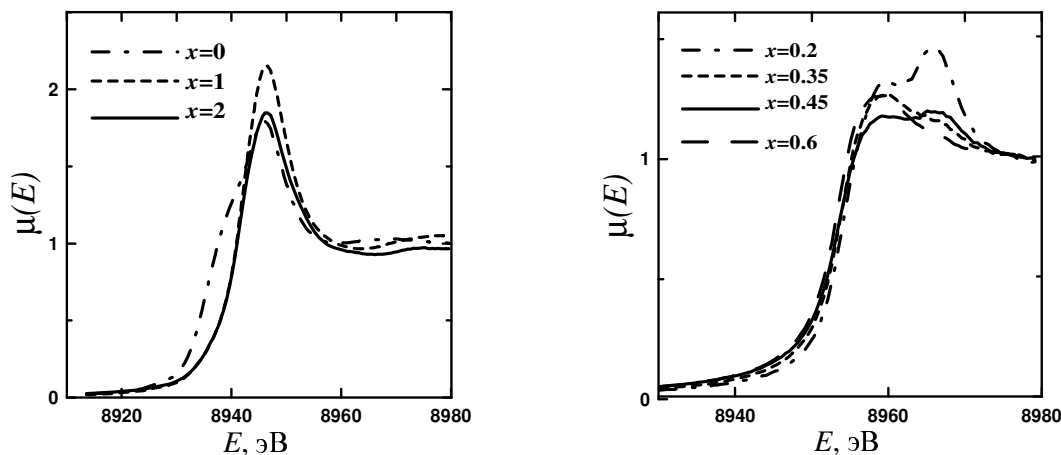


Рис. 13. XANES - спектры  $\text{YbAl}_2$ ,  $\text{YbFeAl}$  и  $\text{YbFe}_2$  (слева) и  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  ( $x = 0.2, 0.35, 0.45, 0.6$ ) (справа) при комнатной температуре.

Моделирование XANES - спектров с целью определения величины валентности проводилось двумя способами: с помощью аналитических функций (лоренцианы, описывающие переход  $2p_{3/2} - 5d$ , и арктангенсы, описывающие поведение на бесконечности) и с помощью расчета ab initio спектров в пакете FEFF. На рисунке 14 приведен XANES - спектр  $\text{YbAl}_2$  и использованные модели: слева показано моделирование аналитическими функциями, справа - спектрами, рассчитанными в FEFF.

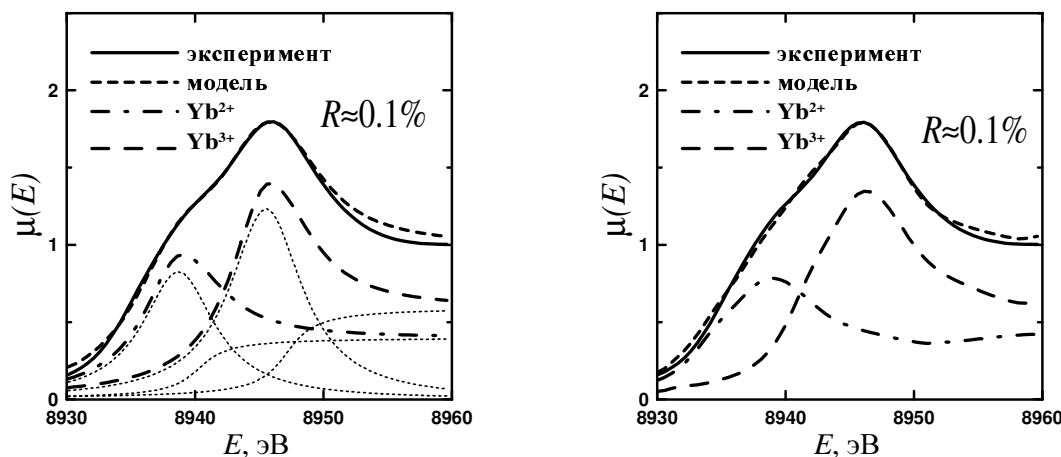


Рис. 14. Экспериментальная (сплошная) и модельная (штриховая) XANES - функция для  $\text{YbAl}_2$ . Моделирование аналитическими функциями (слева) и расчетными спектрами (справа).

На рисунке 15 (слева) построена зависимость валентности иттербия от химического состава, полученная с помощью двух моделей. Валентность, определенная с помощью расчетных спектров несколько ниже, вследствие того, что аналитические функции не учитывают уменьшение или увеличение амплитуды коэффициента поглощения сразу за краем поглощения. Обнаружено, что в соединении  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$  валентность иттербия уменьшается с ростом

содержания алюминия с 2.87 в  $\text{YbFe}_2$  до 2.62 в  $\text{YbAl}_2$ . При этом на локальное кристаллическое окружение иттербия воздействуют два фактора: увеличение размера иона  $\text{Yb}$  с уменьшением валентности и химическое сжатие вследствие введения в решетку ионов алюминия. В работах других авторов наблюдается довольно значительный разброс валентности иттербия в  $\text{YbAl}_2$  от 2.03 [18] до 2.4 [19]. Вероятно, это связано с особенностями применения различных методик измерения спектров, определения из них величины валентности и, может быть, приготовления образцов.

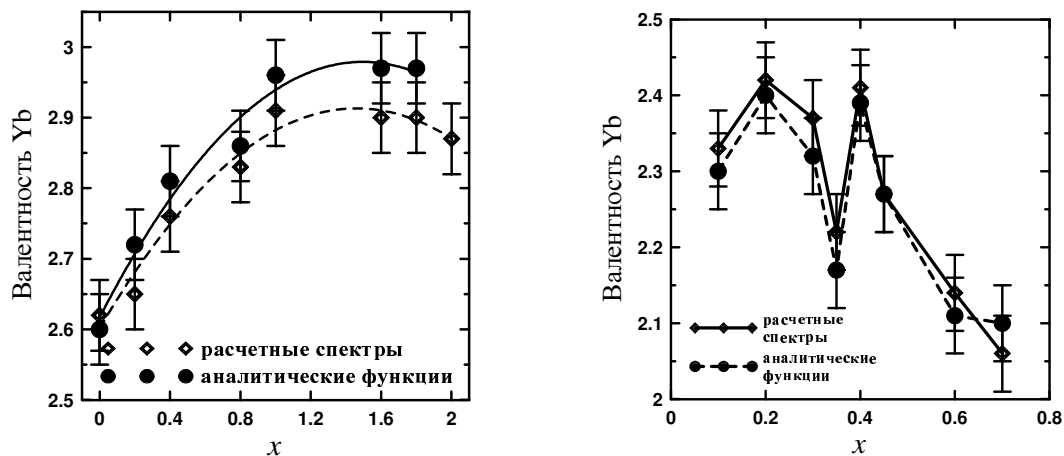


Рис. 15. Зависимость валентности иона иттербия от содержания железа  $x$  в  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$  (слева) и от содержания иттербия в  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  (справа) при комнатной температуре.

Валентность иттербия в  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  при увеличении концентрации уменьшается с 2.42 до 2.06, причем в интервале значений  $0.3 < x < 0.5$ , в котором происходит структурный фазовый переход от гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) к двойной ГПУ (ДГПУ), валентность претерпевает резкий скачок, сопровождающийся соответствующим уменьшением ионного радиуса (рис. 15 (справа)). Валентность иттербия в соединениях  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  также определялась в работе [20] путем измерения постоянной решетки и магнитной восприимчивости. Динамика изменения валентности и ее значения согласуются со значениями, полученными в настоящей работе.

Таким образом, экспериментальное исследование XANES - спектров позволило определить зависимость валентности иона иттербия от состава соединений  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$ . Были обнаружены рост величины валентности при увеличении содержания железа в  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$  и ее уменьшение в  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  с увеличением содержания иттербия, при этом на зависимости валентности от состава  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  присутствует нелинейность, коррелирующая со структурным фазовым переходом ГПУ  $\rightarrow$  ДГПУ.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное исследование локальной кристаллической структуры соединений  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  методом EXAFS - спектроскопии с использованием синхротронного излучения, спектры измерялись выше  $K$  края поглощения меди. Впервые обнаружена локальная динамическая деформация решетки в  $\text{CuO}_2$  плоскости в  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ , которая связана с колебаниями части ионов кислорода в двухъямном потенциале.
2. Предложено феноменологическое описание, объясняющее появление аномальных колебаний вследствие локальной зарядовой неоднородности  $\text{CuO}_2$  плоскости, возникающей из-за различного электронного заполнения соседних  $\text{CuO}_n$  комплексов. Показано, что описание объясняет фазовый переход диэлектрик - металл в электронодопированных и дырочнодопированных ВТСП и возникновение сверхпроводящего состояния. Предложенный одинаковый механизм когерентного движения локальных электронных или дырочных пар для NCCO и LSCO ставит под сомнение модель поляронов Яна-Теллера, развиваемую в работах других авторов.
3. Проведено экспериментальное исследование локальной кристаллической структуры высококоэрцитивных сплавов  $\text{SmCo}_{5\pm x}$  методом EXAFS - спектроскопии с использованием синхротронного излучения, спектры измерялись выше  $L_{III}$  края поглощения самария. Впервые для  $\text{SmCo}_{5\pm x}$  проведен вейвлет-анализ EXAFS - спектров, что позволило разделить вклад легких (Co) и тяжелых (Sm) атомов в ближайшем окружении самария. Выяснено влияние содержания кобальта на локальную кристаллическую структуру сплавов и установлен характер локальных перемещений атомов при трансформации кристаллической структуры в процессе различных термических обработок сплавов  $\text{SmCo}_{5\pm x}$  до- и за-стехиометрических составов.
4. Обнаружено образование неупорядоченных дефектов типа дефектов упаковки при обогащении сплавов на основе SmCo самарием, полученные результаты согласуются с гипотезой высококоэрцитивного состояния спеченных магнитов  $\text{SmCo}_{5\pm x}$ , индуцированного фазовыми превращениями, изменяющими состояние поверхности зерен основной фазы.
5. Проведено экспериментальное исследование локальной электронной структуры промежуточновалентных соединений  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$  методом XANES - спектроскопии с использованием синхротронного излучения, спектры измерялись выше  $L_{III}$  края поглощения иттербия. Определена зависимость величины валентности иона иттербия от состава соединений. Обнаружен резкий скачок валентности в  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$ , коррелирующий со структурным фазовым переходом ГПУ  $\rightarrow$  ДГПУ.

## Список литературы

- [1] Orenstein J. and Millis A.J. // *Science*, v. 288, pp. 468—474, 2000.
- [2] Das D.K. // *IEEE Trans. Magnet.*, v. MAG-5, p. 214, 1969.
- [3] Buschow K.H.J. and Goot A.S.V.D. // *J. Less-Comm. Met.*, v. 14, pp. 323—328, 1968.
- [4] Menushenkov V.P. // *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 290–291, pp. 1274—1277, 2005.
- [5] Menushenkov V.P. // *J. Appl. Phys.*, v. 99, p. 08B523, 2006.
- [6] Хомский Д.И. // *УФН*, т. 129, с. 443—483, 1979.
- [7] Менушенков А.П. и др. // *Письма в ЖЭТФ*, т. 67, с. 977—982, 1998.
- [8] Menushenkov A.P., Klementev K.V. // *J. Phys.: Cond. Matt.*, v. 12, pp. 3767—3786, 2000.
- [9] Menushenkov A.P. // *J. Synchrotron Rad.*, v. 10, pp. 369—70, 2003.
- [10] Klementiev K.V. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 34, pp. 209—17, 2001.
- [11] Braden M. et al. // *Phys. Rev. B*, v. 63, pp. 140510.1—4, 2001.
- [12] Боровский И.Б. и др. // *УФН*, т. 149, с. 275—324, 1986.
- [13] Wang C.H. et al. // *Phys. Rev. B*, v. 72, pp. 132506—132509, 2005.
- [14] Markert J.T., Dalichaouch Y. and Maple M.B. // in *Physical Properties of High Temperature Superconductors* edited by D.M. Ginsberg (World Scientific, New York), v. 1, p. 265, 1989.
- [15] Bishop A.R. et al. // *J. Phys.: Cond. Matt.*, v. 15, pp. L169—L175, 2003.
- [16] Rehr J.J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.*, v. 113, pp. 5135—5140, 1991.
- [17] Menushenkov V.P., Sviridova T.A., Shelehev E.V. and Belova L.M. // Proc. of 17 th International Metallurgical and Materials Conference, 2008.
- [18] Palenzona A. and Cirafici S. // *High Temp. - High Press.*, v. 17, p. 547, 1985.
- [19] Penney T. et al. // in *Valence Fluctuations in Solids* edited by Falicov L.M., Hanke W. and Maple M.B. (North Holland, Amsterdam), 1981.
- [20] Tsvyashchenko A.V. and Fomicheva L.N. // *J. Less Common Metals*, v. 155, pp. 161—171, 1989.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### I. Статьи в журналах, включенных ВАК РФ в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий

- [1] A P Menushenkov, A V Kuznetsov, R V Chernikov, A A Ivanov, V V Sidorov, K V Klementiev. Correlation of the local and the macroscopic properties of high-temperature superconductors. // *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 225, p. 487—491, 2010.
- [2] A P Menushenkov, V P Menushenkov, R V Chernikov, T A Sviridova, O V Grishina, V V Sidorov, K V Klementiev. Local crystalline structure of Sm-Co alloys: results of XAFS-analysis. // *Journal of Physics: Conference Series*, v. 190, p. 012091-1—012091-4, 2009.
- [3] A P Menushenkov, R V Chernikov, A A Ivanov, V V Sidorov, K V Klementiev. Double-well potential for oxygen ion vibrations in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . // *Journal of Physics: Conference Series*, v. 190, p. 012093-1—012093-6, 2009.
- [4] А П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, А А Иванов, К В Клементьев. Локальная динамическая деформация сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$  - плоскости в  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ . // *Известия РАН. Серия физическая*, т. 72, с. 1198—2000, 2008.

### II. Статьи в сборниках трудов международных и национальных конференций и ежегодных отчетах научных центров

- [5] A P Menushenkov, V P Menushenkov, R V Chernikov, E V Shelekhov, T A Sviridova, O V Grishina, V V Sidorov, K V Klementiev. Local crystalline structure of Sm-Co alloys: results of XAFS-analysis. // In: *Proc. of 19th International Conference on Metallurgy and Materials Metal2010*, pp. 1—6, Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic, 18-20 May 2010.
- [6] A P Menushenkov, V P Menushenkov, T A Sviridova, R V Chernikov, V V Sidorov, O V Grishina, K V Klementiev. EXAFS study of Sm-Co alloys local structure. // In: *Annual Report, HASYLAB, DESY*, p. 999—1000, Hamburg, Germany, 2007.
- [7] A P Menushenkov, A V Tsvyashchenko, L N Fomicheva, R V Chernikov, V V Sidorov, O V Grishina, K V Klementiev. Local structure of  $\text{Yb}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2$  and  $\text{Yb}(\text{In}_x\text{Al}_{1-x})_3$ : XAFS data analysis. // In: *Annual Report, HASYLAB, DESY*, p. 1043—1044, Hamburg, Germany, 2007.



- [8] А П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, А А Иванов, К В Клементьев. Двухъямный потенциал колебаний кислорода в  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ : результаты EXAFS - анализа. // В кн.: *Научная сессия МИФИ 2009. Сборник трудов*, т. 1, с. 117–122, 2009.
- [9] В П Менушенков, А П Менушенков, В В Сидоров, Р В Черников, Т А Свиридова. Кристаллическая и локальная структура сплавов для постоянных магнитов на основе интерметаллического соединения  $\text{SmCo}_5$ . // В кн.: *Сборник трудов 1-ой Международной казахстанско-российско-японской конференции и VI российско-японского семинара «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов»*, т. 1, с. 543–558, Усть-Каменогорск, Казахстан, 24–25 июня 2008.
- [10] А П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, А В Цвященко, Л Н Фомичева, О В Гришина, К В Клементьев, S Carlson. Локальная структура промежуточновалентных соединений  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x$  и  $\text{YbFe}_x\text{Al}_{2-x}$ . // В кн.: *Сборник трудов научной сессии МИФИ*, т. 3, с. 94–97, 2008.
- [11] А П Менушенков, В П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, Т А Свиридова, К В Клементьев, О В Гришина. Локальная структура Sm-Co: результаты EXAFS-анализа. // В кн.: *Сборник трудов научной сессии МИФИ*, т. 3, с. 64–65, 2008.
- [12] А П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, А А Иванов, К В Клементьев. Особенности локальной структуры  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . // В кн.: *Сборник трудов научной сессии МИФИ*, т. 4, с. 54–55, 2007.
- [13] А П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, А А Иванов, К В Клементьев. Локальная динамическая деформация сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$ -плоскости в  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ . // В кн.: *Труды X Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»*, т. 2, с. 179–182, г. Ростов-на-Дону - пос. Лоо, 12-17 сентября 2007.

### III. Тезисы докладов, опубликованных в сборниках тезисов конференций и симпозиумов

- [14] A P Menushenkov, A V Kuznetsov, R V Chernikov, A A Ivanov, V V Sidorov, K V Klementiev. Correlation of the local and the macroscopic properties of high-temperature superconductors. // In: *Abstracts of 3-rd International Symposium on Structure-Property Relations in Solid State Materials SPSSM-2010*, P. 29, Stuttgart, Germany, June 27 - July 2 2010.
- [15] A P Menushenkov, R V Chernikov, A A Ivanov, V V Sidorov, K V Klementiev. Double-well potential for oxygen ion vibrations in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . // In: *Abstracts of the 14-th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-14)*, p. 70, Camerino, Italy, 26-31 July 2009.

- [16] A P Menushenkov, V P Menushenkov, R V Chernikov, T A Sviridova, V V Sidorov, O V Grishina, K V Klementiev. Local crystalline structure of Sm-Co alloys: results of XAFS-analysis. // In: *Abstracts of the 14-th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-14)*, p. 177, Camerino, Italy, 26-31 July 2009.
- [17] V P Menushenkov, A P Menushenkov, R V Chernikov, V V Sidorov, T A Sviridova. Crystalline and local structure of SmCo<sub>5</sub> based alloys. // In: *Proc. of IEEE Int. Magnetism Conf.*, p. 239, Madrid, Spain, 3-5 May 2008.
- [18] А П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, А А Иванов, К В Клементьев. Локальная динамическая деформация сверхпроводящей CuO<sub>2</sub> плоскости в электронно-допированном Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub>. // В кн.: *Тезисы докладов VII Национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии».* РСНЭ-НБИК 2009, с. 357, Москва, 16-21 ноября 2009.
- [19] А П Менушенков, Р В Черников, В В Сидоров, А А Иванов, К В Клементьев. Двухъямный потенциал колебаний кислорода в Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>: результаты EXAFS - анализа. // В кн.: *Аннотации докладов научной сессии МИФИ*, т. 2, с. 209, 2009.
- [20] А П Менушенков, Р В Черников, А А Иванов, К В Клементьев, В В Сидоров. К вопросу об аномальных колебаниях кислорода в ВТСП: анализ данных EXAFS-спектроскопии. // В кн.: *Сборник аннотаций Научной конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению РНЦ «Курчатовский институт»*, с. 211, Москва, 26—30 ноября 2007.
- [21] А П Менушенков, Р В Черников, А В Цвященко, Л Н Фомичева, S Carlson, В В Сидоров. Промежуточновалентное состояние Yb в бинарных сплавах Y<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>, синтезированных под давлением. // В кн.: *Сборник аннотаций Научной конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению РНЦ «Курчатовский институт»*, с. 120, Москва, 26-30 ноября 2007.
- [22] Р В Черников, А П Менушенков, В В Сидоров, А В Цвященко, Л Н Фомичева, О В Гришина, S Carlson. Валентность иттербия в Y<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub> и YbFe<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>: результаты XANES-анализа. // В кн.: *Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ - 2007*, с. 560, Москва, 12-17 ноября 2007.