

В рамках моделей, основанных на спиновых корреляциях (модели резонансных валентных состояний), увеличение температуры обусловлено возрастанием интеграла переноса t_b с уменьшением расстояния между разновалентными ионами меди [8]. В связи с различием в функциях этих двух медь-кислородных подсистем в формировании сверхпроводящего состояния, по-видимому, и объясняется их различная скорость влияния на T_c в ОРТО-1 и ОРТО-2 фазе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Griessen R. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 10. P. 5284—5290.
- [2] Ревенко Ю. Ф., Дорошенко Н. А., Григуть О. В. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1555—1558.
- [3] Барьяхтар В. Г., Григуть О. В., Василенко А. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 9. С. 457—459.
- [4] Takemori T., Inoue M., Ohtaka M. et al. // Physica B. 1987. V. 148B. N 1—3. P. 396—398.
- [5] Cooper S. L., Klein M. V., Pozol B. G. et al. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 10. P. 5920—5923.
- [6] Phillips J. C. // Sol. St. Commun. 1988. V. 65. N 5. P. 369—371.
- [7] Okabe Y., Suzumura Y., Sasaki T., Katayama-Yoshida H. // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. N 4. P. 483—487.
- [8] Yamaguchi K., Takahara Y., Fueno T., Nasu K. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. Pt. 2. V. 26. N 8. P. L1362—L1364.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
26 июля 1988 г.

УДК 535.331.34 + 538.916

Физика твердого тела, том 31, в. 1, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 1, 1989

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ $YBa_2Cu_3O_7$

А. Майсте, Р. Руус

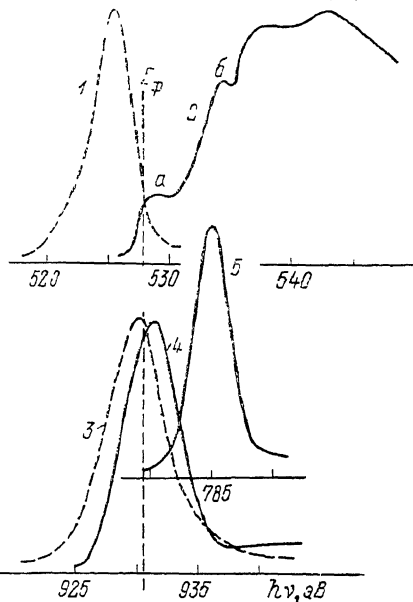
Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в сложных металлооксидных керамиках стимулировало всестороннее изучение их электронной энергетической структуры. Первые зонные расчеты [1, 2] и экспериментальные исследования [2—11] показали, что в системе $YBa_2Cu_3O_7$ полосы свободных и занятых состояний имеют сложную структуру, в формировании которой основную роль играют $O(2p)$ - и $Cu(3d)$ -состояния, причем они сильно гибридизированы. На первом плане стоит вопрос о том, как расположены относительно друг друга и уровня Ферми подзоны этих состояний. Ряд авторов считает, что в валентной зоне $O(2p)$ -подобные состояния лежат ближе к E_f , чем $Cu(3d)$ -состояния [1—4], другие же придерживаются иной точки зрения [5—7]. Основные аргументы при этом извлекаются из зонных расчетов и фотоэлектронных исследований, результаты которых далеко не однозначны. Поэтому весьма актуально комплексное изучение рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров для краев разной симметрии и разной атомной принадлежности.

Нами измерены $Cu(L_{2,3})$, $Ba(M_{4,5})$ и $O(K)$ спектры на образцах $YBa_2Cu_3O_7$, изученных оптическими методами в работе [12]. Спектры получены на спектрометре РСМ-500 при комнатной температуре в вакууме 10^{-6} Тор. Эмиссия возбуждалась электронным пучком, спектры поглощения получены измерением импульсного квантового выхода полной фотоэмиссии. Аппаратурное разрешение составляло 1.2, 2.2, 3.0 эВ (соответственно для $O(K)$, $Ba(M_{4,5})$ и $Cu(L_{2,3})$ краев), точность градуировки около 0.5 эВ. Абсолютное значение квантового выхода фотоэмиссии, оце-

ненное при помощи эталонного CsI фотокатода, оказалось во всей изученной области (500—1000 эВ) весьма низким, порядка 0.01, что подтверждает металлоподобный характер системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

О (K) полоса эмиссии имеет максимум при 525.4 эВ и напыль с низкоэнергетической стороны. Как известно, сверхпроводящая керамика представляет собой поликристаллический образец зернистого типа, причем «кожура» зерен и межзерновые поры (состоящие из непрореагировавших до конца кислородосодержащих остатков исходных веществ) могут составлять довольно значительную объемную долю. Это вносит определенные, трудноучитываемые искажения в О (K) спектр, хотя можно полагать, что при энергии первичных электронов в несколько кэВ возбуждение несомненно проникнет в толщу зерен. По нашим наблюдениям наиболее чувствительным участком является низкоэнергетическая часть О (K) полосы, что подтверждает и сравнение результатов других авторов [2, 7, 13].

В О (K) поглощении интересны две полосы: a (528.5 эВ) и b (534 эВ); высота полосы a , которую можно трактовать как край поглощения, находится при 528 эВ. Энергетическое положение эмиссионной полосы позволяет принять эту энергию за оценку E_F . (Здесь и далее под E_F понимается энергия уровня Ферми относительно соответствующего основного уровня). Провал в поглощении при 530 эВ отражает, возможно, запрещенную щель энергий, предсказываемую расчетами [1, 2]. Полоса b по энергии совпадает с интенсивной первой полосой поглощения BaO [14], что,



Рентгеновские спектры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

1, 3 — О (K), Cu (L_2) — спектры эмиссии; 2, 4, 5 — О (K), Cu (L_2), Ba (M_4) спектры поглощения.

по-видимому, связано с существованием Ba-O слоев в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

В Cu ($L_2, 3$) спектрах (на рисунке приведены только L_3 спектры; L_2 полосы имеют аналогичный вид) тонкая структура не обнаруживается, максимум эмиссии находится при 930.0 эВ, поглощения — при 931.2 эВ. В качестве оценки E_F разумно взять значение 930.5 эВ.

Присутствие сильных $3d-5p$ и $3d-4f$ полос и сателлитов кратной ионизации в $M_{4,5}$ спектре эмиссии Ba не позволило надежно выделить полосы излучения из валентной зоны. $M_{4,5}$ полосы поглощения Ba бесструктурны, совпадают по форме и положению с полосами в галогенидах [15]. Они связаны с переходами $3d$ -электронов в локализованные $4f$ -состояния иона Ba^{2+} . В энергетической схеме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $M_{4,5}$ полосы Ba лежат на 5—6 эВ выше E_F (по рентгеноэлектронным данным [6, 8], для M_5 уровня E_F составляет 779—780 эВ).

Полученные рентгеноспектральные результаты приводят (в рамках одноэлектронного зонного подхода) к следующим выводам.

1. Энергии E_F системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ относительно Cu (L_3) и О (K) уровней составляют 930 ± 1 и 528 ± 1 эВ. Для меди это на 2—3 эВ меньше, чем получается в рентгеноэлектронных измерениях [6, 8].

2. Свободные состояния как О ($2p$), так и Cu ($3d$) типа расположены непосредственно вблизи уровня Ферми (в пределах ~ 1 эВ), что согласуется с идеями, высказанными в работе [12], результатами расчетов [1, 2] и измерениями методом обращенной фотоэмиссии [11].

3. Подзоны занятых состояний O ($2p$) и Cu ($3d$) типа налагаются друг на друга, их максимумы лежат соответственно ~ 2.5 и ~ 1 эВ ниже уровня Ферми, т. е. в основной своей массе $3d$ -подзона находится ближе к уровню Ферми, чем $2p$ -подзона. Этот вывод не согласуется с теоретическим анализом распределения парциальных плотностей работ [1, 2], но нельзя не отметить, что в последнее время появились расчеты, которые дают максимум парциальной $3d$ -плотности довольно близко к уровню Ферми [16, 17]. К тому же следует иметь в виду, что при зонной интерпретации не учитывается локальная перестройка валентных состояний вследствие появления остовой дырки. Эффекты релаксации особенно сильно могут повлиять на распределение Cu ($3d$)-подобных состояний $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

В заключение выражаем глубокую благодарность М. А. Эланго за предложение темы и участие в обсуждении результатов, И. Мерилоо за изготовленные образцы, А. М.-Э. Саару за помощь и содействие в проведении измерений и Ч. Б. Луцику за постоянный интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Mattheiss L. F., Hamann O. R. // Sol. St. Commun. 1987. V. 63. N 5. P. 395—400.
- [2] Анисимов В. И., Галахов В. П., Курмаев Э. Э. и др. // ФММ. 1988. Т. 65. № 1. С. 207—208.
- [3] Onellion M., Chang Y., Niles D. W. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 1. P. 819—821.
- [4] Steffel N. G., Tarascon I. M., Chang Y. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 3986—3989.
- [5] Sarma D. D., Sreedhar K., Ganguly P., Rao C. N. R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 4. P. 2371—2373.
- [6] Steiner P., Kinsinger V., Sander T. et al. // Z. Phys. B. 1987. V. 67. N 1. P. 19—23.
- [7] Немощкаленко В. В., Уваров В. Н., Ерещенко А. А. и др. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 1. С. 116—119.
- [8] Kohiki S., Hamada T., Wada T. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 4. P. 2290—2294.
- [9] Jarmoff J. A., Clarke D. R., Drube W. et al. // Phys. Rev. B, 1987. V. 36. N 7. P. 3967—3970.
- [10] Bianconi A., Congiu Castellano A., De Santis M. et al. // Sol. St. Commun. 1987. V. 63. N 11. P. 1009—1013.
- [11] Wagener T. I., Gao Y., Weaver I. H. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 3899—3902.
- [12] Луцик Ч. Б., Куусманн И. Л., Фельдбах Э. Х. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3667—3672.
- [13] Tsang K.-L., Zhang C. H., Callcott T. A. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 4. P. 2293—2296.
- [14] Nakai S., Mitsuishi T., Sugawara H. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 17. P. 9241—9246.
- [15] Майсте А. А., Л'ус Р. Э., Кучас С. А. и др. // ЖЭТФ, 1980. Т. 76. № 3. С. 941—951.
- [16] Temmerman W. M., Stocks G. M., Durham P. I., Sterne P. A. // J. Phys. 1987. V. 17. N 5. P. L135—141.
- [17] Bullett D. W., Dauson W. G. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 11, P. L853—L856.

Институт физики АН ЭССР
Тарту

Поступило в Редакцию
27 июля 1988 г.

УДК 546.72.78.682'22 : 541.67

Физика твердого тела, том 31, в. 1, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 1, 1989

ПЕРЕХОД АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ—ФЕРРИМАГНЕТИЗМ В СИСТЕМЕ $1/2[\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4]$

Р. З. Садызов, А. Д. Намазов

Соединения ZnCr_2S_4 и CoCr_2S_4 кристаллизуются в структуре шпинели и являются соответственно антиферро- и ферримагнетиком [1, 2]. С целью установления влияния замещения ионов Zn ионами Co в тетраэдрических