

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ $Tm_{1-x}Sm_xS$

© И.А.Смирнов, Н.Н.Степанов, В.В.Попов, А.В.Голубков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 4 ноября 1995 г.)

При 300 К исследовано влияние гидростатического давления (до 8 kbar) на электросопротивление образцов  $Tm_{1-x}Sm_xS$  с  $x = 0.9, 0.84, 0.80$  и  $0.76$ . Из зависимости величины критического давления электронного фазового перехода полупроводник-металл  $P_{crit}$  от состава  $x$  для  $Tm_{1-x}Sm_xS$  и сравнения этой зависимости с литературными данными для систем твердых растворов на основе  $SmS$  ( $Ln_{1-x}^{+2}Sm_x^{+2}S$ ,  $Ln_{1-x}^{+3}Sm_x^{+2}S$ ,  $Ln$  — редкоземельные элементы) делается заключение, что  $Tm$  для составов с  $x = 0.9$  и  $0.84$  имеет эффективную валентность  $+2$ , а для составов с  $x = 0.8$  и  $0.76$  —  $+3$ . Показано, что гидростатическое давление не влияет на валентные состояния связанных донорных центров, образованных примесными ионами  $Tm$  (составы с  $x = 0.9$  и  $0.84$ ).

Структурные, электрические, гальваномангнитные и магнитные свойства системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$  изучались нами в работах [1-7]. Было показано, что при изменении  $x$  в этой системе можно выделить пять областей составов, в которых исследованные физические параметры обладают специфическими особенностями (см. таблицу и рис. 1).

Одной из наиболее интересных особенностей системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$  является отличие свойств атомов  $Tm$  в областях I и II, что приводит к резкому изменению характера зависимости постоянной решетки от состава  $a(x)$  (рис. 1), концентрации носителей заряда  $n(x)$ , а также вида температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  при  $x = 0.84$  (переход из области I в область II).

Как было показано в [1], согласно всем экспериментальным данным, валентность  $Sm$  в областях I и II равна  $+2$ . Иначе обстоит дело с валентностью  $Tm$ . Из данных по сдвигу рентгеновских  $K$ -линий и анализа рентгеновских  $L_{III}$ -спектров поглощения следует, что в областях I и II  $Tm$  имеет валентность  $+3$  [1]. Однако из данных по зависимостям  $a(x)$  (рис. 1),  $n(x)$  и из полупроводникового характера поведения  $\rho(T)$  можно было заключить, что валентность  $Tm$  равна  $+2$  в области I и  $+3$  в области II [1,3]. Различие значений валентности  $Tm$  в области I, полученных в результате их определения по различным методикам, объяснялось в [3] с помощью модели связанного донорного центра. Согласно этой модели, электрон уходит с внутренней  $f$ -оболочки иона  $Tm^{+2}$  (методики, определяющие заряд иона  $Tm$ , дают валентность  $+3$ ) и связывается в

Область	Интервал значений $x$	Физическая характеристика области	Валентность Sm
I	$0.84 \leq x \leq 1.0$	Ионы $Tm^{+3}$ образуют связанные донорные центры, что приводит к их эффективной валентности, равной +2. Наблюдается полупроводниковый характер зависимости $\rho(T)$ .	+2
II	$0.75 \leq x < 0.84$	Разбавленная Кондо-система. Кондо-примесь-ионы $Tm^{+3}$ .	+2
III	$0.3 \leq x < 0.75$	То же	Переменная валентность +2.6 $\geq +2.6$ с постепенным переходом к валентности +3
IV	$0.1 < x < 0.3$	Разбавленная Кондо-система. Постепенный переход к концентрированной Кондо-системе. Кондо-примесь-ионы $Tm^{+3}$ .	
V	$0 \leq x \leq 0.1$	Концентрированная Кондо-система. Ионы $Tm$ имеют валентность +3.	+3

примесное состояние, что приводит при интерпретации ряда свойств к заключению о валентности тулия +2. В дальнейшем такую валентность будем называть эффективной. С ростом концентрации ионов  $Tm$  при  $x < 0.84$  (область II) происходит перекрытие волновых функций донорных центров тулия и образуется примесная зона с металлическим характером зависимости  $\rho(T)$ . В этой области составов валентность  $Tm$ , определенная с помощью различных методов ( $L_{III}$ -спектры, сдвиг  $K$ -линий, зависимости  $a(x)$ ,  $n(x)$ ), равна +3 [1].

При переходе из области II в область III (при  $x = x_{crit}$ ) в системах  $Ln_{1-x}Sm_xS$  ( $Ln$  — редкоземельный элемент) происходит электронный фазовый переход ( $\Theta\Phi\Pi$ ) с изменением валентности Sm от целочисленной ( $Sm^{+2}$ ) к дробной ( $Sm^{+2.6}$ ), что сопровождается переходом к чисто металлической концентрации электронов проводимости ( $n > 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Для составов с  $x > x_{crit}$  (для  $Tm_{1-x}Sm_xS$   $x_{crit} = 0.75$ )  $\Theta\Phi\Pi$  такого типа можно вызвать приложением гидростатического давления. Величина давления  $P_{crit}$ , при котором происходит  $\Theta\Phi\Pi$ , зависит от концентрации примеси  $(1-x)$  и от характера ее физического состояния (заряда, радиуса иона и т. п.) в решетке  $SmS$  [8]. В настоящем исследовании мы предприняли попытку получения информации о состоянии  $Tm$  в областях I и II системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$  путем измерения зависимости  $P_{crit}(x)$  и сравнения ее с аналогичными зависимостями в составах  $Ln_{1-x}Sm_xS$  с разными ионами лантаноидов. С этой целью было проведено измерение  $\rho(P)$  четырех составов из системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$ : 1 — с  $x = 0.90$  ( $n = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), 2 — 0.84 ( $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), 3 — 0.80 ( $1.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) и 4 — 0.76 ( $7.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Составы с  $x = 0.90$  и 0.84 попадают в область I, а с  $x = 0.80$  и 0.76 в область II (см. таблицу и рис. 1). Образцы исследовались нами ранее (о способе их приготовления и контроле состава см. в [1]).

Гидростатическое сжатие образцов (до  $P = 8 \text{ kbar}$ ) осуществлялось в поршневой камере высокого давления при  $T = 300 \text{ K}$  [6].

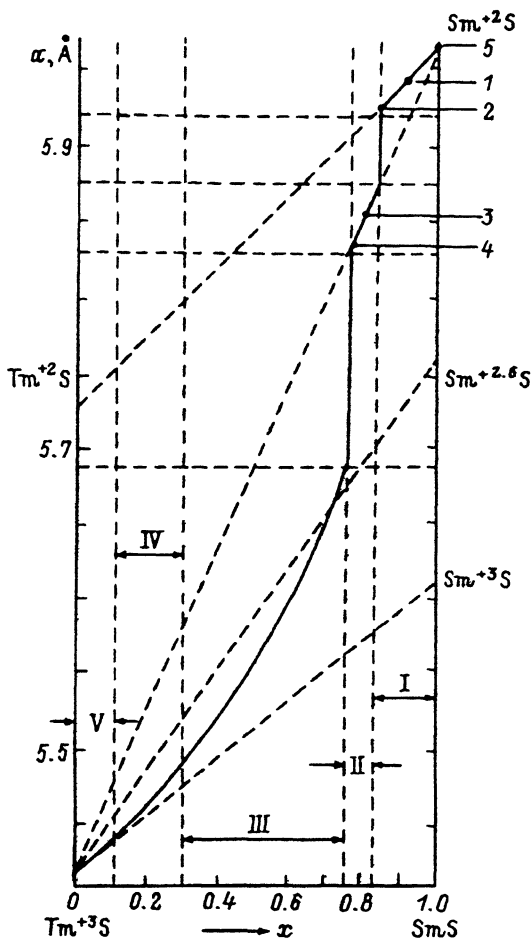


Рис. 1. Зависимость постоянной решетки от состава для  $Tm_{1-x}Sm_xS$  при  $T = 300$  К [1].

Характеристику областей I-V см. в таблице. Точки и цифры 1-5 соответствуют номерам составов, приведенных в тексте.

На рис. 2 приведена зависимость  $\rho(P)/\rho(P=0)$  для исследованных образцов. Во всех составах (за исключением образца с  $x = 0.76$ ) обнаружены резкие фазовые переходы при определенном значении  $P_{crit}$ . Для сравнения на рис. 2 штриховой линией приведены данные  $\rho(P)/\rho(P=0)$  для  $SmS$  [9]. По характеру зависимости результаты для полупроводникового  $SmS$  близки к таковым для составов системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$ , относящихся к области I ( $x = 0.9$  и  $0.84$ ).

На рис. 3 суммированы литературные данные для зависимости  $P_{crit}(x)$  для двух групп систем твердых растворов на основе  $SmS$ . К первой группе (будем называть ее группой A) относятся системы, у которых примесный ион и ион матрицы имеют одинаковую валентность +2 ( $Sm_x^{+2}Eu_{1-x}^{+2}S$ ,  $Sm_x^{+2}Ca_{1-x}^{+2}S$ ,  $Sm_x^{+2}Yb_{1-x}^{+2}S$ ). У системы второй группы (назовем ее группой B) примесный ион имеет валентность +3, а ион матрицы — +2 ( $Sm_x^{+2}Y_{1-x}^{+3}S$ ,  $Sm_x^{+2}Cd_{1-x}^{+3}S$ ). Для  $SmS$   $P_{crit} = 6.5$  kbar.

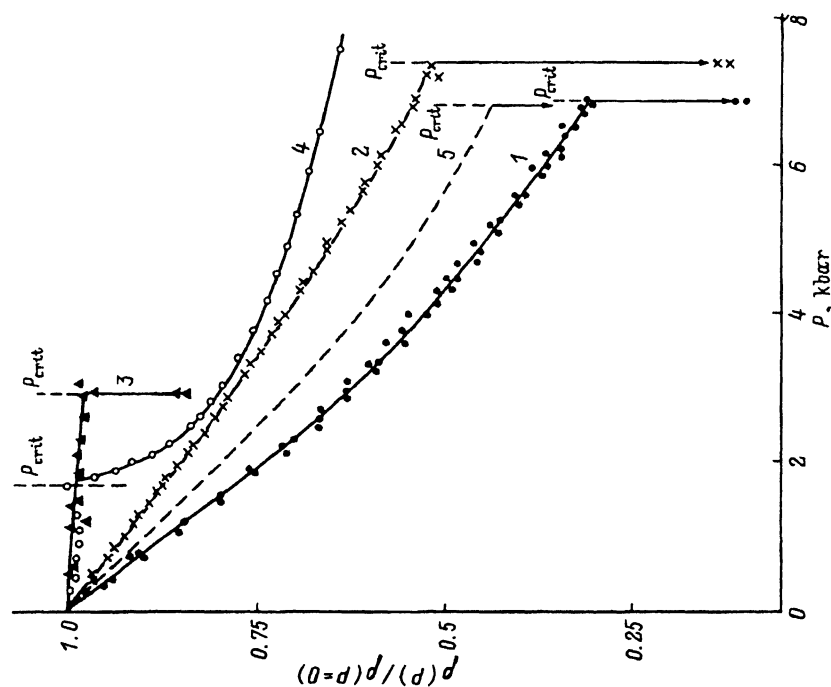


Рис. 2. Зависимость относительной величины удельного сопротивления  $\rho(P)/\rho(P=0)$  от  $x$  для рядов составов системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$  при  $T = 300$  К  
 $x$ : 1 — 0.9, 2 — 0.84, 3 — 0.80, 4 — 0.76, 5 — 1.0 [9]

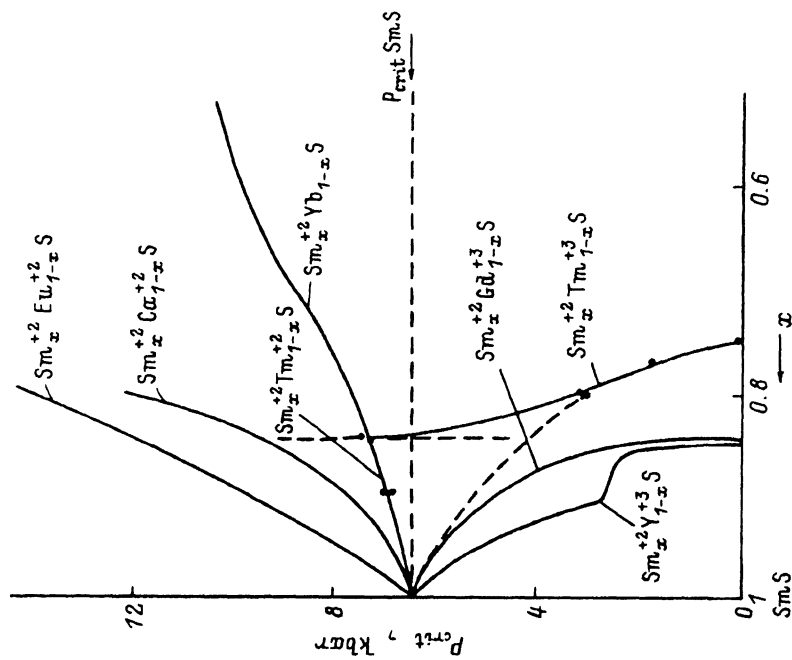


Рис. 3. Зависимость критического давления от состава для ряда систем твердых растворов [9]:  $Sm_x^{+2}Eu_{1-x}^{+2}S$ ,  $Sm_x^{+2}Ca_{1-x}^{+2}S$  и  $Sm_x^{+2}Yb_{1-x}^{+2}S$  [10],  $Sm_x^{+2}Y_{1-x}^{+3}S$  и  $Sm_x^{+2}Gd_{1-x}^{+3}S$  [11],  $Sm_x^{+2}Tm_{1-x}S$  (наши данные согласно рис. 2).

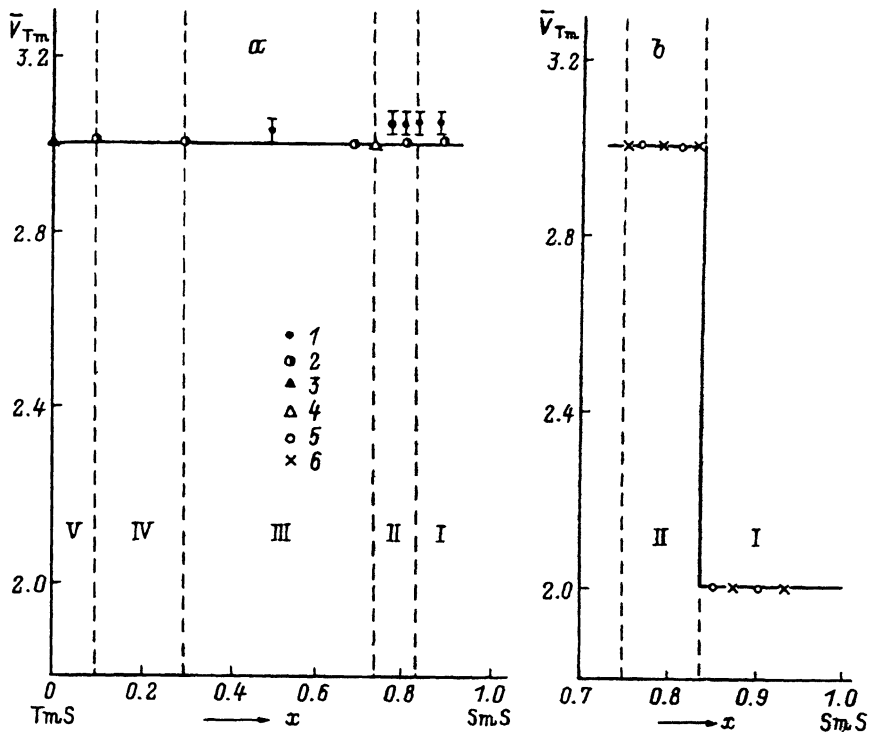


Рис. 4. Валентное состояние Tm в  $Tm_{1-x}Sm_xS$ .  $T = 300$  K.

1 — данные [3], 2 — [12], 3 — [5], 4 — [13], 5 — данные настоящей работы, 6 — [1].

При замещении части ионов Sm ионами Ln наблюдается интересная закономерность. Для составов группы A при всех значениях  $x$   $P_{crit}(группы A) > P_{crit}(SmS)$  и, наоборот, для составов группы B для всех значений  $x$   $P_{crit}(группы B) < P_{crit}(SmS)$ .

Точками на рис. 3 представлены наши экспериментальные результаты для  $P_{crit}(x) Tm_{1-x}Sm_xS$ , полученные из данных рис. 2. Оказалось, что  $P_{crit}(x)$  для составов из области I попадают в группу A, а для составов из области II — в группу B. На основании этого можно сделать заключение, что эффективная валентность ионов Tm в составах с  $x = 0.9$  и  $0.86$  равна +2 ( $Tm_{1-x}^{+2}Sm_x^{+2}S$  на рис. 3), а в составах с  $x = 0.8$  и  $0.76$  равна +3 ( $Tm_{1-x}^{+3}Sm_x^{+2}S$  на рис. 3). На рис. 4 сведены данные о валентности Tm, полученные по сдвигу рентгеновских K-линий и  $L_{III}$ -спектров поглощения (рис. 4, a), а также из  $a(x)$ ,  $n(x)$  и выводов настоящей работы (рис. 4, b).

Таким образом, предложенная методика определения эффективной валентности примесей Ln в SmS по зависимостям  $P_{crit}(x)$  дает величину эффективной валентности Tm, равную +2 в области I и +3 в области II. Отсюда можно также сделать вывод о том, что воздействие гидростатического давления до  $P = 8$  кбаг на исследованные составы  $Tm_{1-x}^{+2}Sm_x^{+2}S$  в области I не влияет на валентные состояния связанных донорных центров, образованных примесными ионами тулия.

Исследования, приведенные в этой публикации, стали возможными благодаря частичной поддержке гранта N NUK 300 Международного научного фонда.

### Список литературы

- [1] Смирнов И.А., Попов В.В., Голубков А.В., Гольцев А.В., Буттаев Б.М. ФТП **29**, 5/6, 857 (1995).
- [2] Smirnov I.A., Popov V.V., Golubkov A.V., Goltsev A.V. Abstracts of the 11 Int. Conf. of Transition Elements. Wroclaw (1994). P. 33
- [3] Smirnov I.A., Popov V.V., Goltsev A.V., Golubkov A.V., Shaburov V.A., Smirnov Yu. P., Kasymova A.G. J. of Alloys and Compounds **219**, 1/2, 168 (1995).
- [4] Smirnov I.A., Popov V.V., Golubkov A.V., Buttaev B.M. Abstracts 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on *f*-Elements. Helsinki (1994). P. 93.
- [5] Буттаев Б.М., Голубков А.В., Жукова Т.Б., Романова М.В., Романов В.В., Сергеева В.М., Смирнов И.А. ФТТ **32**, 8, 2354 (1990).
- [6] Каминский В.В., Степанов Н.Н., Романова М.В. ФТТ **27**, 3, 921 (1985).
- [7] Попов В.В., Касымова А.Г., Буттаев Б.М., Голубков А.В., Смирнов И.А. ФТТ **35**, 11, 2935 (1993).
- [8] Смирнов И.А., Оскотский В.С. УФН **124**, 2, 241 (1978)
- [9] Smirnov I.A., Akimchenko I.P., Dedegkaev T.T., Golubkov A.V., Goncharova E.V., Efremova N.N., Zhukova T.B., Oskotskii V.S., Finkelstein L.D., Shulman S.G., Stepanov N.N., Kartenko N.F. Valence Instabilities / Ed. P. Wachter, H. Boppart. North-Holland Publishing Company (1982). P. 113.
- [10] Jayaraman A., Maines R.G. Phys. Rev. **B19**, 8, 4154 (1979).
- [11] Phol D.W. Phys. Rev. **B15**, 8, 3855 (1977).
- [12] Smirnov I.A., Golubkov A.V., Sergeeva V.M., Goncharova E.V., Zhukova T.B., Buttaev B.M., Romanova M.V., Efremova N.N., Finkelstein L.D. Physica **B130**, 546 (1985).
- [13] Singal R.K., Garg K.B. Physica Scripta **44**, 500 (1991).