

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ Tm В СИСТЕМЕ $Tm_x Sm_{1-x} S$

© И.А.Смирнов, А.В.Гольцев, Л.С.Парфеньева, А.В.Голубков

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 25 декабря 1995 г.)

В интервале температур 7.5–300 К измерена магнитная восприимчивость χ системы $Tm_x Sm_{1-x} S$. Из анализа данных по $\chi(T)$ следует, что во всей области концентраций $0 < x < 1$ тулый имеет валентность +3. Показано, что магнитное поведение системы сильно зависит от характера взаимодействия момента Tm^{+3} с электронами. В области $0 < x < 0.16$, где Tm^{+3} образует донорный центр, взаимодействие момента Tm^{+3} со связанным электроном при температуре $T < 80$ К является ферромагнитным, поэтому полный момент донорного центра равен 6.5. В области $T > 150$ К ионы самария меняют характер этого взаимодействия на антиферромагнитный, что приводит к полному моменту 5.5. Для $0.16 < x < 0.25$ в низкотемпературной области характер магнитного взаимодействия Tm^{+3} с электронами не меняется, что свидетельствует о сильной локализации электронов в узкой примесной зоне. Для концентраций $0.25 < x < 1$ магнитное поведение Tm^{+3} практически не зависит от температуры и соответствует поведению свободных ионов Tm^{+3} с моментом 6.

Комплексное исследование структурных, электрических, термоэлектрических, гальваноэлектрических тепловых свойств и электрических свойств при гидростатическом давлении системы $Tm_x Sm_{1-x} S$ проведено нами работах [1–8].¹ На основании полученных результатов в $Tm_x Sm_{1-x} S$ удалось выделить пять областей, в которых исследованные физические параметры обладали специфическими особенностями. Для удобства интерпретации полученных в настоящей работе результатов мы объединили области 3–5 в одну область III и будем рассматривать три области: I, II и III. Согласно [1, 2, 5, 7, 8], в области I ($0 < x < 0.16$) тулый образует донорный центр с энергией связи ~ 55 meV, имеет реальную и эффективную валентности соответственно +3 и +2.² Самарий в области I двухвалентен.

¹ В [1–8] исследуемые твердые растворы записывались в виде $Tm_{1-x} Sm_x S$. Используемое здесь иное обозначение системы как $Tm_x Sm_{1-x} S$ удобнее для интерпретации полученных в настоящей работе результатов.

² Значение эффективной валентности +2 для Tm получено из данных по зависимостям постоянной кристаллической решетки и концентрации носителей тока от состава и удельного электросопротивления от температуры. Данные по измерению рентгеновских L_{III} -спектров и сдвигов рентгеновских k -линий дают реальную валентность иона Tm, равную +3 [1].

В области II ($0.16 < x < 0.25$) перекрытие волновых функций донорных центров приводит к образованию узкой примесной зоны. Валентность Tm равна +3, Sm +2. И наконец, в области III ($0.25 < x < 1$) рассматриваемая система ведет себя как классическая система со смешанной валентностью редкоземельного иона, в данном случае иона Sm . Здесь валентность Tm также равна +3, а валентность Sm постепенно возрастает от +2.6 при $x = 0.25$ до +3 для составов, близких к $x = 1$. При $x = 0.16$ и 0.25 соответственно наблюдаются фазовые переходы полупроводник–металл и обычный металл–металл с переменной валентностью иона Sm .

Целями настоящего исследования были следующие: из данных по температурной зависимости магнитной восприимчивости χ системы $Tm_xSm_{1-x}S$ 1) определить валентное состояние Tm в областях I, II и III и 2) проследить по всей системе характер взаимодействия магнитного момента Tm^{+3} с электронами, связанными на донорных центрах (область I), локализованными в примесной зоне (область II), находящимися в состоянии переменной валентности (область III).

С этой целью было проведено измерение $\chi(T)$ восьми составов из системы $Tm_xSm_{1-x}S$ (рис. 1): $x = 0.1$ (образец № 1), 0.14 (№ 2), 0.17 (№ 3), 0.19 (№ 4), 0.28 (№ 5), 0.5 (№ 6), 0.7 (№ 7) и 0.9 (№ 8).

Образцы № 1 и 2 попадают в область I, образцы № 3 и 4 — в область II, образцы № 5–8 — в область III.

Все образцы исследовались нами ранее в работах [1–8]. О способе их приготовления, контроле состава см. в [1,2].

χ измерялась в интервале температур 7.5–300 К методом Фарадея на весах Кана при магнитных полях $\sim 0.5T$. Результаты измерения χ представлены на рис. 2. Проанализируем полученные данные для $\chi(T)$.

Можно выделить три вклада в $\chi(T)$: 1) вклад магнитных конфигураций ионов Sm ; 2) вклад ионов Tm ; 3) вклады от взаимодействия между магнитными ионами Tm и Sm и обменного взаимодействия этих ионов со связанными и свободными электронами.

Рассмотрим последовательно поведение $\chi(T)$ в областях I, II и III.

1) Область I ($0 < x < 0.16$). В этой области, как отмечалось выше, ион Tm образует донорный центр. Из-за небольшой концентрации Tm вклад от обменного взаимодействия между различными донорными центрами здесь будет мал, и мы можем представить $\chi(T)$ для $Tm_xSm_{1-x}S$ в виде аддитивного вклада от тулиевых донорных центров ($\chi_d(Tm)$) и остова решетки SmS ($\chi(SmS)$).

$$\chi(Tm_xSm_{1-x}S) = (1 - x)\chi_d(Tm) + x\chi(SmS). \quad (1)$$

Восприимчивость χ (SmS) хорошо изучена (см., например, [9,10]). Она обусловлена наличием у иона Sm^{+2} возбужденного магнитного состояния мультиплета с моментом $J = 1$, отстоящего от основного состояния ($J = 0$) на $\Delta \sim 420$ К. В зависимости от вида соединения и его постоянной решетки изменяется лишь величина обменного взаимодействия момента Sm^{+2} с ближайшими соседями, а не значение Δ .

Для выделения из восприимчивости $\chi(T)$ состава $Tm_xSm_{1-x}S$ ($0 < x < 0.16$) вклада тулиевого донорного центра предположим, что

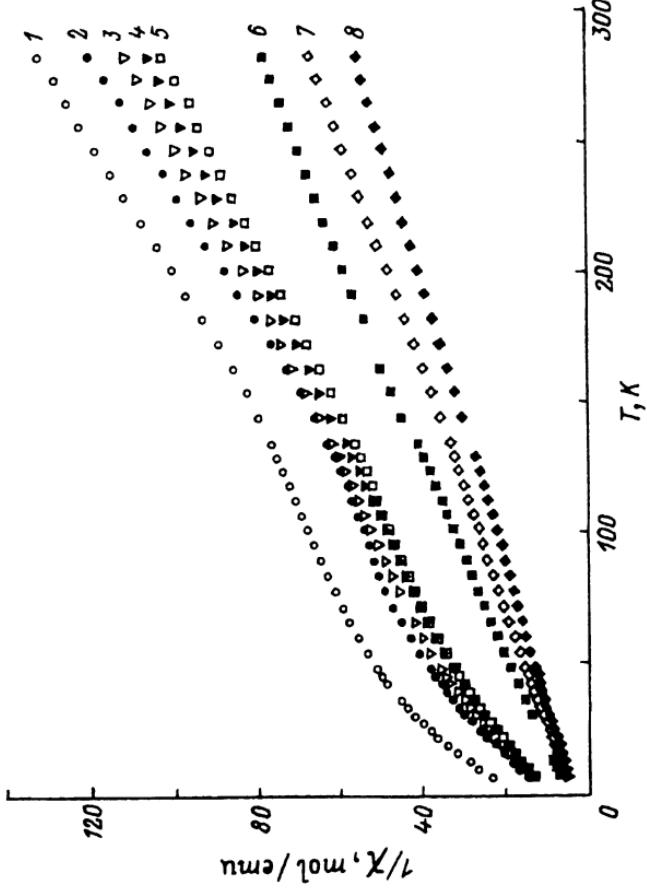


Рис. 2. Зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} от температуры для $Tm_xSm_{1-x}S$.
 $x: 1 — 0.1, 2 — 0.14, 3 — 0.17, 4 — 0.19, 5 — 0.28, 6 — 0.5, 7 — 0.7, 8 — 0.9$.

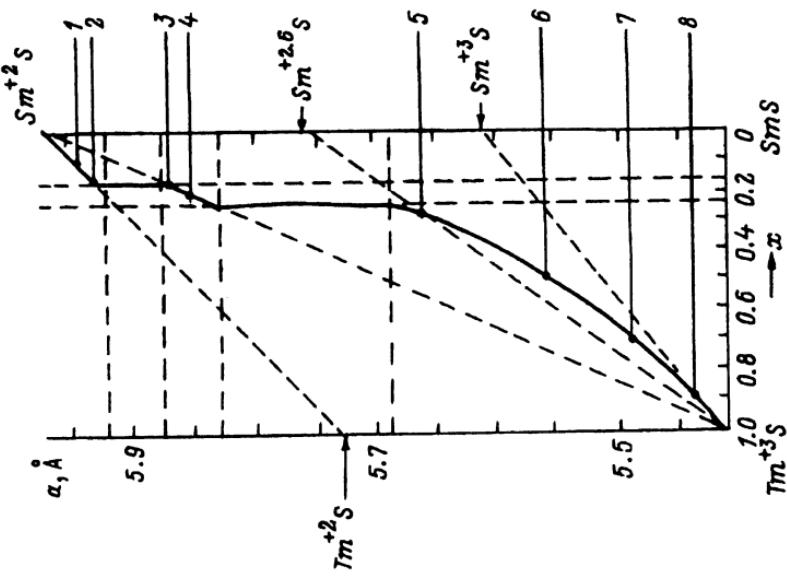


Рис. 1. Зависимость постоянной кристаллической решетки от состава в системе $Tm_xSm_{1-x}S$ при 300 К [1]. Точки и цифрами 1–8 обозначены составы, исследованные в настоящей работе.

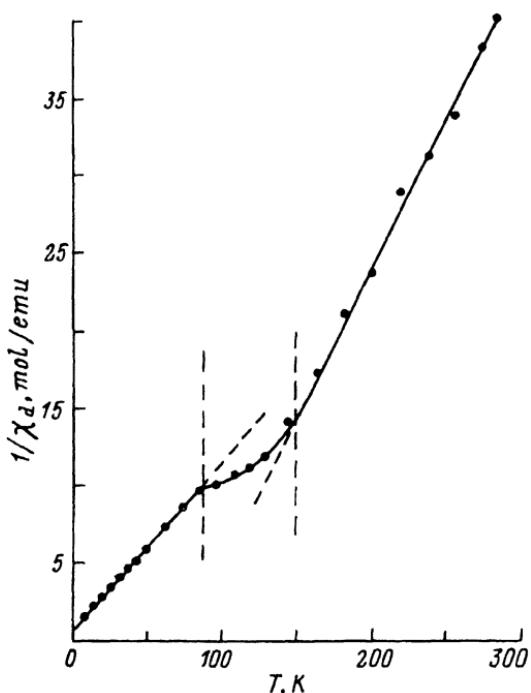


Рис. 3. Обратная магнитная восприимчивость χ_d^{-1} донорных центров в $Tm_x Sm_{1-x} S$ ($0 < x < 0.16$), выделенная с помощью (2) из экспериментальных данных, представленных на рис. 2 для концентраций Tm $x_1 = 0.1$ и $x_2 = 0.14$.

для двух близких концентраций Tm ($x_1 = 0.1$ и $x_2 = 0.14$) (рис. 1 и 2) изменением магнитной восприимчивости остова SmS можно пренебречь. В рамках такого приближения для двух близких концентраций x_1 и x_2 , согласно (1), восприимчивость χ_d (Tm) можно определить из соотношения

$$\begin{aligned}\chi_d(Tm) &= \frac{[(1 - x_1)\chi(Tm_{x_2} Sm_{1-x_2} S) - (1 - x_2)\chi(Tm_{x_1} Sm_{1-x_1} S)]}{[x_2(1 - x_1) - x_1(1 - x_2)]} = \\ &= \frac{1 - x_1}{x_2 - x_1}\chi(Tm_{x_2} Sm_{1-x_2} S) - \frac{1 - x_2}{x_2 - x_1}\chi(Tm_{x_1} Sm_{1-x_1} S).\end{aligned}\quad (2)$$

Результат выделения χ_d (Tm) с помощью (2) представлен на рис. 3. Как видно из этого рисунка, в $\chi_d^{-1}(T)$ тулиевого донорного центра хорошо различаются высокотемпературная ($T > 150$ К) и низкотемпературная ($T < 80$ К) области, в которых χ_d (Tm) хорошо описывается обычной восприимчивостью Кюри-Вейсса

$$\chi_d(T) = \frac{C}{T \pm \Theta}. \quad (3)$$

Константа Кюри C связана с эффективным магнитным моментом μ_{eff} магнитных ионов соотношением

$$C = N_A \mu_B^2 \mu_{eff}^2 / 3k_B, \quad (4)$$

где N_A есть число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, k_B — константа Больцмана. Константу C можно определить из наклона $\chi_d^{-1}(T)$, а затем уравнение (4) позволяет вычислить μ_{eff} . Оказалось, что для тулиевого донорного центра в области $T < 80$ К $\mu_{\text{eff}} = 8.6$, а для $T > 150$ К $\mu_{\text{eff}} = 6.5$. Эти значения μ_{eff} заметно отличаются от эффективного магнитного момента свободного иона Tm^{+3} с моментом $J = 6$, который равен 7.56. Попытаемся дать объяснение обнаруженным различиям в значениях μ_{eff} .

Напомним, что магнетизм Sm^{+2} обусловлен лишь тем, что первое возбужденное состояние мультиплета с $J = 1$ является магнитным. В области низких температур ион Sm^{+2} находится в немагнитном состоянии $J = 0$, так что вклад в восприимчивость $\chi(T)$ системы $\text{Tm}_x\text{Sm}_{1-x}\text{S}$ для $0 < x < 0.16$ при $T < 80$ К можно ожидать лишь от магнитных тулиевых донорных центров. При $T > 150$ К вклад в $\chi(T)$ будут вносить уже и магнитные ионы Sm . Момент донорного центра образуется из момента $J = 6$ иона Tm^{+3} и спина $s = 1/2$ связанного электрона.³

Предположим, что для тулиевого донорного центра в области температур $T < 80$ К взаимодействие между моментом Tm^{+3} (J) и спином связанного электрона s является ферромагнитным ($\uparrow J \uparrow s$). Экспериментальные данные на рис. 3 подтверждают это предположение. Тогда в области достаточно низких температур, меньших, чем энергия ферромагнитного обменного взаимодействия, донорный тулиевый центр будет вести себя как магнитная примесь с полным моментом J_{d1} , равным

$$J_{d1} = L + S + s = 6.5. \quad (4)$$

Этому моменту соответствует эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 8.59$, вычисленный по следующей формуле:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} = \left(1 + \frac{J(J+1) + S'(S'+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \sqrt{J(J+1)}, \quad (5)$$

где $J = J_{d1} = 6.5$, $L = 5$ и $S' = S + s = 1.5$.

В случае антиферромагнитного взаимодействия ($\uparrow J \downarrow s$) ($T > 150$ К) (рис. 3)⁴ полный момент тулиевого донорного центра составляет

$$J_{d2} = L + S - s = 5.5. \quad (6)$$

Ему соответствует эффективный момент $\mu_{\text{eff}} = 6.52$, вычисленный также по формуле (5) для $L = 5$, $S' = S - s = 1/2$ и $J = J_{d2}$. Полученные из экспериментальных данных и из проведенных выше теоретических оценок μ_{eff} для тулиевого донорного центра для $T < 80$ К и $T > 150$ К находятся в удивительном согласии (табл. 1).

2). Область II ($0.16 < x < 0.25$). Как отмечалось выше, в этой области происходит перекрытие волновых функций тулиевых донорных центров, что приводит к образованию узкой примесной зоны.

³ В свою очередь момент J является суммой орбитального момента L и полного спина S ($J = L + S$). Для Tm^{+3} $L = 5$ и $S = 1$.

⁴ При $T > 150$ К начинает проявляться магнетизм ионов Sm . Возможно, из-за магнитного взаимодействия ионов Tm и ионов Sm в возбужденном магнитном состоянии происходит переход от ферромагнитного к антиферромагнитному поведению тулиевой подсистемы.

Таблица 1

Значения μ_{eff} для тулиевого донорного центра в $Tm_xSm_{1-x}S$ ($0 < x < 0.16$)

Интервал температур	μ_{eff}	
	Эксперимент	Теория
$T < 80$ К	8.6	8.59
$T > 150$ К	6.5	6.52

Для выделения из восприимчивости $\chi(T)$ системы $Tm_xSm_{1-x}S$ вклада, относящегося к тулиевой узкой примесной зоне χ_{IB} , вновь воспользуемся формулой (2) и значениями $\chi(T)$ для концентраций $x_1 = 0.17$ и $x_2 = 0.19$ (рис. 2). Для простоты будем считать, что обменным взаимодействием между магнитными моментами ионов Тм можно пренебречь. Результаты такого выделения χ_{IB} представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, разброс экспериментальных данных здесь оказался значительно большим, чем в предыдущем случае (область I).

Для низкотемпературной области ($T < 120$ К) данные рис. 4 соответствуют $\mu_{eff} = 8.3 \pm 0.5$. Полученное большое значение для μ_{eff} указывает на то, что тулиевый электрон в области низких температур достаточно сильно локализован вблизи иона Tm^{+3} , причем между магнитным моментом Tm^{+3} и спином электрона имеется ферромагнитное взаимодействие, как и в предыдущем случае для небольших концентраций Тм при наличии тулиевого донорного центра. Таким образом, в области концентраций Тм $0.16 < x < 0.25$ локализационные эффекты все еще очень сильны. Этому способствуют два фактора: 1) узость примесной зоны и 2) случайное распределение ионов в решетке.

В высокотемпературной области ($T > 150$ К) данные рис. 4 соответствуют $\mu_{eff} = 7.5 \pm 0.5$. Полученное значение близко к μ_{eff} свободного иона Tm^{+3} ($\mu_{eff} = 7.56$). Это указывает на то, что в области $T > 150$ К электроны делокализованы.

Сравним магнитное состояние тулиевой подсистемы в двух рассмотренных выше областях I и II. В обоих случаях при низких температурах ($T < 80-100$ К) ферромагнитное взаимодействие между ионом Tm^{+3} и локализованным электроном приводит к образованию примесного магнитного центра или узкой примесной зоны с полным моментом J_d , равным 6.5, и эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 8.6-8.3$. Различие в магнитном состоянии тулиевой подсистемы в областях I и II возникает лишь при высоких температурах ($T > 150$ К). Для области I повышение температуры не приводит к делокализации электрона, связанного в донорный центр с Tm^{+3} , так как энергия связи достаточно велика ($E_d \sim 55$ meV) [1]. Это подтверждается и оценками концентрации электрона из данных по эффекту Холла [1]. При переходе к высоким температурам меняется лишь характер обменного взаимодействия между электроном и Tm^{+3} , он становится антиферромагнитным, что приводит к значению $J_d = 5.5$ и $\mu_{eff} = 6.5$.

Для области II повышение температуры $T > 150$ К приводит к росту подвижности электронов в примесной зоне и полной их делока-

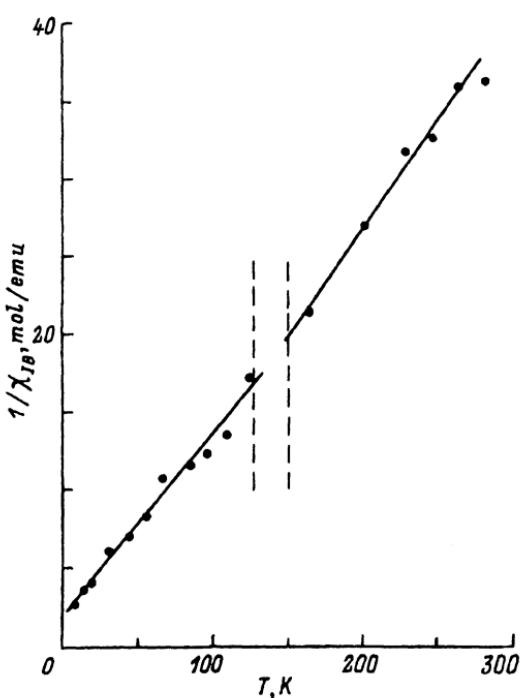


Рис. 4. Обратная магнитная восприимчивость χ_{IB}^{-1} узкой примесной зоны, образованной ионами Тм в $Tm_xSm_{1-x}S$ ($0.16 < x < 0.25$), выделенная с помощью (2) из экспериментальных данных, представленных на рис. 2 для концентраций Тм $x_1 = 0.17$ и $x_2 = 0.19$.

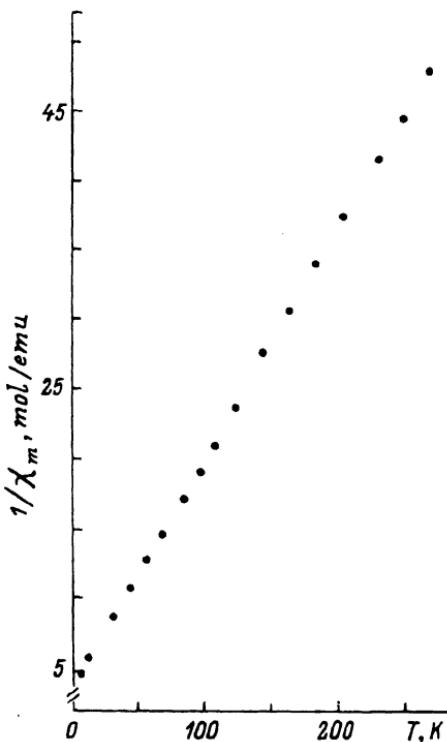


Рис. 5. Обратная магнитная восприимчивость χ_m^{-1} подсистемы ионов Тм в $Tm_xSm_{1-x}S$ ($0.25 < x < 1.0$) в области концентраций, соответствующих состоянию Sm со смешанной валентностью. Выделение вклада χ_m^{-1} проводилось с помощью (2) для концентраций Тм $x_1 = 0.7$ и $x_2 = 0.9$.

лизации. Это подтверждается появлением металлического характера температурного поведения электросопротивления (см. рис. 4) работы [4]. Если предположить теперь, что обменное взаимодействие между делокализованным электроном и Tm^{+3} ослабляется, то тогда можно понять, почему тулиевая подсистема для области II при $T > 150$ К ведет себя как набор слабо взаимодействующих ионов Tm^{+3} с моментом $J = 6$ и $\mu_{eff} = 7.56$.

3) Область III ($0.25 < x < 1.0$). Согласно [1], в этой области система $Tm_xSm_{1-x}S$ ведет себя как классическая система со смешанной валентностью иона Sm. Результаты выделения магнитного вклада ионов Тм χ_m в $\chi(T)$ для концентраций $x_1 = 0.7$ и $x_2 = 0.9$ представлены на рис. 5. Оказалось, что эффективный магнитный момент ионов Тм во всей исследованной области температур равен $\mu_{eff} = 7.14$.⁵ Отличие этой величины от величины эффективного момента (7.56) для

⁵ Такое же значение для μ_{eff} ионов Тм получено нами для $T < 80$ К из данных для χ_m , выделенной из $\chi(T)$ для $x_1 = 0.5$ и $x_2 = 0.7$.

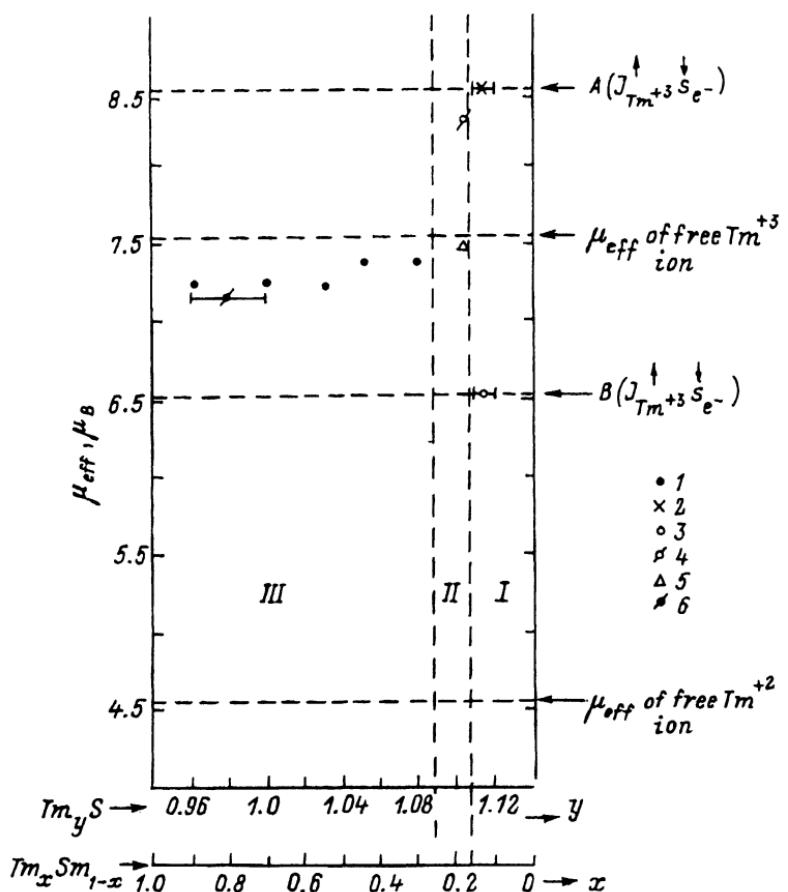


Рис. 6. Зависимость эффективного магнитного момента иона Тм от состава в $Tm_x Sm_{1-x} S$ (суммарный график).

A — значение μ_{eff} , отвечающее тулиевому донорному центру, при ферромагнитном взаимодействии между моментом Tm^{+3} и спином связанного электрона, B — значение μ_{eff} , отвечающее тулиевому донорному центру, при антиферромагнитном взаимодействии между моментом Tm^{+3} и спином связанного электрона, A и B — теоретические данные, 2–6 — экспериментальные значения μ_{eff} , полученные для следующих значений концентраций x_1 и x_2 : 2, 3 — 0.1 и 0.14, 4, 5 — 0.17 и 0.19, 6 — 0.7 и 0.9. 2, 4 — $T < 80$ К, 3, 5 — $T > 150$ К, 6 — для всех T . Для сравнения на рисунке приведены данные μ_{eff} ионов Тм в области гомогенности этого соединения ($Tm_y S$) [11].

свободного иона Tm^{+3} , вероятно, связано с неучетом нами изменения магнитного состояния ионов Sm вследствие изменения их валентности. Однако полученная оценка магнитного момента иона Тм, несомненно, свидетельствует о валентном состоянии Tm^{+3} в этом интервале концентраций x .

В заключение можно отметить следующее.

1) На основании анализа температурного поведения вклада ионов тулия в полную магнитную восприимчивость системы $Tm_x Sm_{1-x} S$ можно сделать вывод о том, что во всей области концентраций $0 < x \leq 1$ ион Тм имеет валентность +3 и момент $J = 6$.

2) Показано, что магнитное поведение системы $Tm_x Sm_{1-x} S$ сильно зависит от характера взаимодействия момента Tm^{+3} с электронами.

Экспериментальные значения μ_{eff} для тулиевой подсистемы
в $Tm_xSm_{1-x}S$. μ_{eff} (свободный ион Tm^{+3}) = 7.56

Области концентраций в $Tm_xSm_{1-x}S$	Низкие температуры	Высокие температуры	Состояние носителей тока
I ($0 < x < 0.16$)	8.6 ($T < 80$ K)	6.5 ($T > 150$ K)	Тулиевый донорный центр
II ($0.16 < x < 0.25$)	8.3 ± 0.5 ($T < 120$ K)	—	Узкая примесная зона, образованная за счет перекрытия волновых функций тулиевых донорных центров
	—	7.5 ± 0.5 ($T > 150$ K)	Делокализованные из узкой примесной зоны электроны
III ($0.25 < x < 1.0$)	~ 7.14	(7.5–300 K)	Зонные носители тока

a) В области I ($0 < x < 0.16$) при $T < 80$ K, когда Tm^{+3} образует донорный центр, взаимодействие момента Tm^{+3} со связанным электроном является ферромагнитным. При $T > 150$ K ионы Sm меняют характер этого взаимодействия на антиферромагнитный. b) В области II ($0.16 < x < 0.25$) при $T < 120$ K при наличии узкой примесной зоны характер магнитного взаимодействия Tm^{+3} и электронов не меняется, что обусловлено сильной локализацией электронов в примесной зоне. При $T > 150$ K электроны делокализуются из примесной зоны, и их магнитное взаимодействие с моментом Tm^{+3} становится несущественным. c) В области III ($0.25 < x < 1.0$), когда система $Tm_xSm_{1-x}S$ ведет себя как классическая система со смешанной валентностью (за счет ионов Sm), магнитное поведение Tm^{+3} не зависит от температуры.

В табл. 2 и на рис. 6 суммированы полученные в настоящей работе значения μ_{eff} для тулиевой подсистемы в $Tm_xSm_{1-x}S$ для всей исследованной области температур.

Авторы благодарны профессору Р. Троочу (Институт низких температур и структурных исследований ПАН, Вроцлав) за предоставление возможности провести измерения магнитной восприимчивости на его аппаратуре, А.М. Гуревич за помощь в измерениях.

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

Список литературы

- [1] Smirnov I.A., Popov V.V., Goltsev A.V., Golubkov A.V., Shaburov V.A., Smirnov Yu.P., Kasymova A.G. J. All. Comp. **219**, 1–2, 168 (1995).
- [2] Смирнов И.А., Попов В.В., Голубков А.В., Гольцев А.В., Буттаев Б.М. ФТП **29**, 5/6, 857 (1995).
- [3] Попов В.В., Касымова А.Г., Буттаев Б.М., Голубков А.В., Смирнов И.А. ФТП **35**, 11, 2935 (1993).

- [4] Popov V.V., Kasymova A.G., Golubkov A.V., Smirnov I.A. Properties of f-electron compounds / Ed. A.Szytula. Inst. of Phys. Jagellonian Univ. (1994). C. 51.
- [5] Смирнов И.А., Степанов Н.Н., Попов В.В., Голубков А.В. ФТТ **38**, 5, 1387 (1996).
- [6] Попов В.В., Смирнов И.А., Голубков А.В., Парфеньевна Л.С., Касымова А.Г. ФТТ **38**, 5, 1505 (1996).
- [7] Smirnov I.A., Popov V.V., Golubkov A.V., Goltsev A.V. Abstracts of the 11 Int. Conf. on Solid Compounds & Transition Elements. Wroclaw (1994). C. 33.
- [8] Smirnov I.A., Popov V.V., Golubkov A.V., Buttaev B.M. Abstracts 2nd Int. Conf. on f-Elements. Helsinki, (1994). C. 93.
- [9] Nathan M.I., Holtzberg F., Smith J.E., Torrance J.B., Tsang J.C. Phys. Rev. Lett. **34**, 8, 467 (1975).
- [10] Shapiro S.M., Birgeneau R.J., Bucher E. Phys. Rev. Lett. **34**, 8, 470 (1975).
- [11] 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).