

©1995 г.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ $Tm_{1-x}Sm_xS$ И $Tm_{1-x}La_xS$

И.А.Смирнов, В.В.Попов, А.В.Голубков, А.В.Гольцев, Б.М.Буттаев

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 ноября, 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Проведено комплексное исследование свойств систем $Tm_{1-x}Sm_xS$ и $Tm_{1-x}La_xS$. Измерялись постоянная кристаллической решетки a , удельное электросопротивление ρ , магнитосопротивление, магнитная восприимчивость, коэффициент Холла R и микротвердость. В системе $Tm_{1-x}Sm_xS$ обнаружено два скачка зависимости $a(x)$: первый при $x = 0.84$ и второй при $x = 0.75$, обусловленный известным изоструктурным электронным фазовым переходом полупроводник-металл. Анализ электрических свойств и спектроскопических исследований показал, что первый фазовый переход связан с делокализацией донорных центров Tm^{3+} в SmS при $x < 0.84$. При $x < 0.75$ с ростом содержания Tm происходит переход $Tm_{1-x}Sm_xS$ от состояния с переменной валентностью к концентрированной системе Кондо (при $x \leq 0.1$). В системе $Tm_{1-x}La_xS$ при $x \simeq 0.5$ также наблюдался изоструктурный фазовый переход, сопровождающийся изменением валентности Tm от $+3$ (при $x < 0.5$) до $+2.8$ (при $x > 0.5$). В составах с $x < 0.5$ с увеличением содержания Tm происходит постепенный переход от обычного металлического типа зависимостей $\rho(T)$, $R(T)$ к поведению, характерному для конденсированной системы Кондо.

1. Введение

К настоящему времени в литературе накоплено огромное число работ, посвященных исследованию физико-химических и физических свойств систем $Sm_{1-x}Ln_x^{3+}S$ (Ln — редкоземельные элементы), в которых граничными составами являлись: $Sm^{2+}S$ — полупроводник и металл типа $Ln^{3+}S$. В этих системах при определенной концентрации Ln^{3+} ($x \simeq 0.15 \div 0.18$ [1]) наблюдались изоструктурные электронные фазовые переходы полупроводник-металл [2], которые сопровождались изменением валентного состояния ионов Sm от $+2$ до $+2.6$ и переходом системы в состояние с промежуточной валентностью (ПВ) редкоземельного иона.¹

¹ К таким системам относятся соединения с ПВ ионов: $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$, $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$, $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$, $Tm^{2+} \rightarrow Tm^{3+}$.

Большая серия исследований системы $\text{Tm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ была выполнена сотрудниками Института полупроводников АН СССР (ИП АН), который возглавлял в то время А.Р.Регель, и затем, после объединения ИП АН с ФТИ АН СССР, сотрудниками отдела, руководимого А.Р.Регелем [2].

В литературе имеется также много публикаций, посвященных TmSe и твердым растворам на его основе. TmSe в области гомогенности относится к системам с ПВ иона Tm .

В соединениях Ce , Sm , Eu и Yb с ПВ одна из двух возможных конфигураций немагнитна (квантовое число $J = 0$): $\text{Ce}^{4+}(J = 0) \rightarrow \text{Ce}^{3+}(J = 5/2)$, $\text{Sm}^{2+}(J = 0) \rightarrow \text{Sm}^{3+}(J = 5/2)$, $\text{Eu}^{3+}(J = 0) \rightarrow \text{Eu}^{2+}(J = 7/2)$, $\text{Yb}^{2+}(J = 0) \rightarrow \text{Yb}^{2+}(J = 7/2)$. В отличие от них в соединениях Tm оба смешивающихся состояния магнитные ($J \neq 0$): $\text{Tm}^{2+}(J = 7/2) \rightarrow \text{Tm}^{3+}(J = 6)$.

До настоящего времени уделялось мало внимания системам твердых растворов на основе TmS , хотя они представляют большой интерес, поскольку стехиометрический TmS , так же как Tm_yS в области гомогенности ($0.9 \leq y \leq 1.11$), является металлической концентрированной системой Кондо [3]. Во всей области существования твердых растворов исследовались только системы $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$ [4-9], $\text{Tm}^{3+}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ [10] и один твердый раствор с $x = 0.9$ в системе $\text{Tm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ [11-13].

Мы провели комплексное исследование физических свойств систем $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ и $\text{Tm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ (при $0 \leq x \leq 1$), в которых Tm^{3+}S является металлической концентрированной системой Кондо, Sm^{2+}S — полупроводником, а La^{3+}S — обычным немагнитным металлом. Было интересно посмотреть, возникнут ли какие-либо особенности в поведении физических параметров в этих твердых растворах.

Имеющиеся в литературе сведения о системе $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ скудны [14-21]. Известно, что в этой системе при $x = 0.75$ наблюдается фазовый переход полупроводник-металл с изменением параметра решетки и переходом ионов Sm в состояние с промежуточной валентностью $\bar{V}_{\text{Sm}} \simeq (+2.6) \div (+2.7)$ [14,16,20,21]. Для отдельных составов имеются данные об оптической плотности пленок [15,17,18], зависимости гальваномагнитных свойств от гидростатического давления [19], а также наши предварительные результаты по электрическим свойствам и по валентному состоянию ионов Tm и Sm [22,23]. Данных, относящихся к системе $\text{Tm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ [24,25], еще меньше; комплексных исследований физических свойств систем $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ и $\text{Tm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ не проводилось.

2. Приготовление образцов

TmS , SmS и LaS синтезировались из простых веществ [26]. Из полученных материалов готовились сплавленные или спрессованные поликристаллические образцы $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ и $\text{Tm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$, либо выращивались монокристаллы по методу Бриджмена. Синтез, плавление и высокотемпературный отжиг образцов (при 1700°C в течение $3 \div 20$ ч) проводились в герметизированных молибденовых контейнерах в индукционной печи. Благодаря надежной герметизации контейнера по-

тери вещества были сведены к минимуму. Контроль состава осуществлялся взвешиванием загруженного в контейнер исходного материала и полученного конечного продукта. Химический анализ и рентгеновские фазовый и микроанализ контрольных образцов подтвердили, что заданный исходный состав сохраняется достаточно хорошо. Были приготовлены образцы $Tm_{1-x}Sm_xS$ и $Tm_{1-x}La_xS$ с x от 0 до 1.

3. Измеренные параметры

В работе измерялись постоянная кристаллической решетки a , удельное сопротивление ρ , изменение сопротивления в магнитном поле B ($\Delta\rho/\rho = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$), магнитная восприимчивость χ , коэффициент Холла R , микротвердость H , а также проводилось микроскопическое исследование шлифов.

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке «Дрон-2» (Co_{α} -излучение), а металлографический — на микроскопе МИМ-7, микротвердость исследовалась на приборе ПМТ-3, ρ и R измерялись по стандартной методике, χ определялась по методу Фарадея на установке М6D-312 фирмы «Seteram» при напряженности внешнего магнитного поля 11 кГс. Погрешность измерения a составляла $\pm 0.0005 \text{ \AA}$, а для χ — не превышала $\pm 5\%$. Для интерпретации полученных результатов мы также воспользовались данными из наших предыдущих работ по определению валентного состояния ионов Tm и Sm (по измерению рентгеновских L_{III} -спектров [21,25] и сдвигу рентгеновских K -линий [27]). Интервал температур, в которых проводились измерения, и сведения о параметрах, которые были измерены для $Tm_{1-x}Sm_xS$ и $Tm_{1-x}La_xS$, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сведения о проведенных измерениях

Параметр	Температура измерений, К	$Tm_{1-x}Sm_xS$	$Tm_{1-x}La_xS$
a	300	+	+
	4.2÷300	+	-
ρ	4.2÷900	-	+
χ	3÷300	-	+
R	300	+	+
	11÷300	-	+
$\Delta\rho/\rho$	1.7÷300	+	-
	($B_{max} = 27 \text{ кГс}$)		
H	300	-	+
L_{III} -спектр	300	+	+
Сдвиг K -линий	300	+	-

Примечание. «+» — измерения проводились, «-» — измерения не проводились.

4. Результаты эксперимента

Для лучшей ориентации в экспериментальных результатах, полученных для систем $Tm_{1-x}Sm_xS$ и $Tm_{1-x}La_xS$, приведем краткую сводку основных данных для области гомогенности Tm_yS ($0.9 \leq y \leq 1.11$) из нашей работы [3].

4.1. Область гомогенности Tm_yS .

На основании зависимостей $a(x)$, $H(x)$, $\rho(T)$, $R(T)$, $\chi(T)$ и микроскопического исследования шлифов в [3] был сделан вывод, что Tm_yS имеет широкую область гомогенности, лежащую в интервале составов $0.9 \leq y \leq 1.11$. Из данных по температурной зависимости магнитной восприимчивости следует, что валентность Tm во всей области гомогенности постоянна и равна +3. В пределах этой области Tm_yS ве-

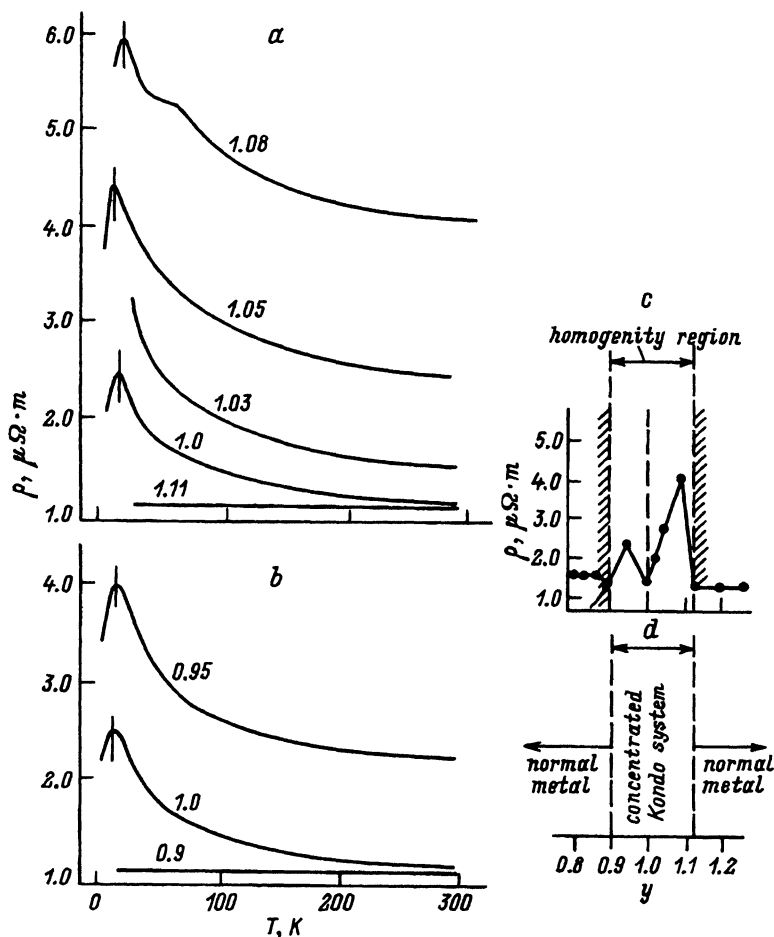


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ для Tm_yS в пределах его области гомогенности ($0.9 \leq y \leq 1.11$). Цифрами у кривых указаны значения y . Данные для составов в областях: *a* — $1.0 \leq y < 1.11$, *b* — $0.9 < y \leq 1.0$; *c* — $\rho(300 K)$ для составов Tm_yS в области гомогенности; *d* — характер поведения $\rho(T)$ для TmS в области гомогенности и на ее границах.

дет себя как концентрированная система Кондо. Этот вывод подтверждается полученными температурными зависимостями $\rho(T)$ (рис. 1), $R(T)$ (рис. 2)² и анализом результатов по $R(T)$ [29], где показано, что аномальный эффект Холла в TmS хорошо описывается в рамках механизма «косого» рассеяния электронов на локализованных моментах [30,31], что характерно для концентрированных систем Кондо с тяжелыми фермионами. При $y \simeq 0.9$ и $y \simeq 1.11$ наблюдается резкий переход поведения от концентрированной системы Кондо к нормальному металлу (рис. 1,с,d).

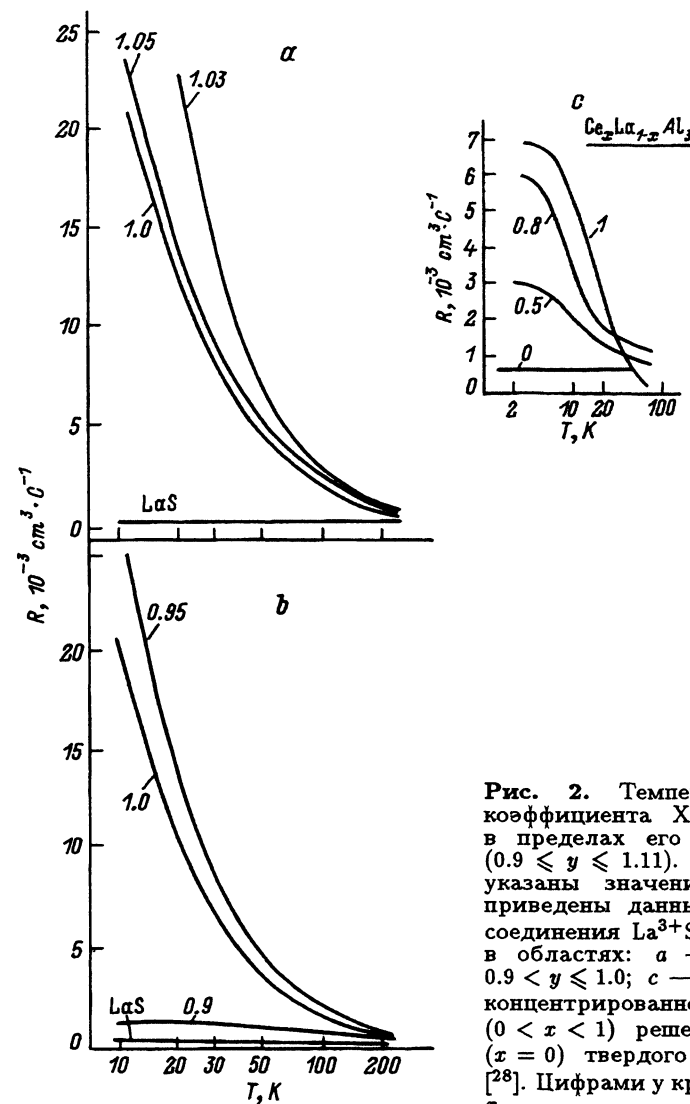


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла $R(T)$ для Tm_yS в пределах его области гомогенности ($0.9 \leq y \leq 1.11$). Цифрами у кривых указаны значения y . Для сравнения приведены данные для металлического соединения $La^{3+}S$. Данные для составов в областях: a — $1.0 \leq y < 1.11$, b — $0.9 < y \leq 1.0$; c — зависимость $R(T)$ для концентрированной ($x = 1$), разбавленной ($0 < x < 1$) решетки Кондо и металла ($x = 0$) твердого раствора $Ce_xLa_{1-x}Al_3$ [28]. Цифрами у кривых указаны значения x .

² На рис. 2,с для сравнения приведены зависимости $R(T)$ для твердого раствора $Ce_xLa_{1-x}Al_3$ из работы [28]: для концентрированной ($x = 1$), разбавленной решетки Кондо ($0 < x < 1$) и для металла ($x = 0$).

Было интересно посмотреть, как будет меняться характер зависимостей $\rho(T)$ и $R(T)$ при «разбавлении» магнитных ионов Tm в TmS немагнитными ионами Sm и La и переходах от концентрированной системы Кондо TmS к полупроводнику SmS (в случае Tm_{1-x}Sm_xS) и металлу LaS (в случае Tm_{1-x}La_xS). Будет ли это сказываться на валентности Tm? Как будет при этом изменяться валентность Sm?

4.2. Система твердых растворов Tm_{1-x}Sm_xS.

4.2.1. Постоянная кристаллической решетки. Электрические свойства. На рис. 3 приведена зависимость $a(x)$, полученная при 300 К для Tm_{1-x}Sm_xS, и собраны также все имеющиеся к настоящему времени немногочисленные данные о зависимости $a(x)$ для этой системы.

На зависимости $a(x)$ четко видны два фазовых перехода (обозначенных вертикалями А и В), сопровождающиеся скачкообразным изменением постоянной решетки. Фазовый переход В при $x = 0.75$ был

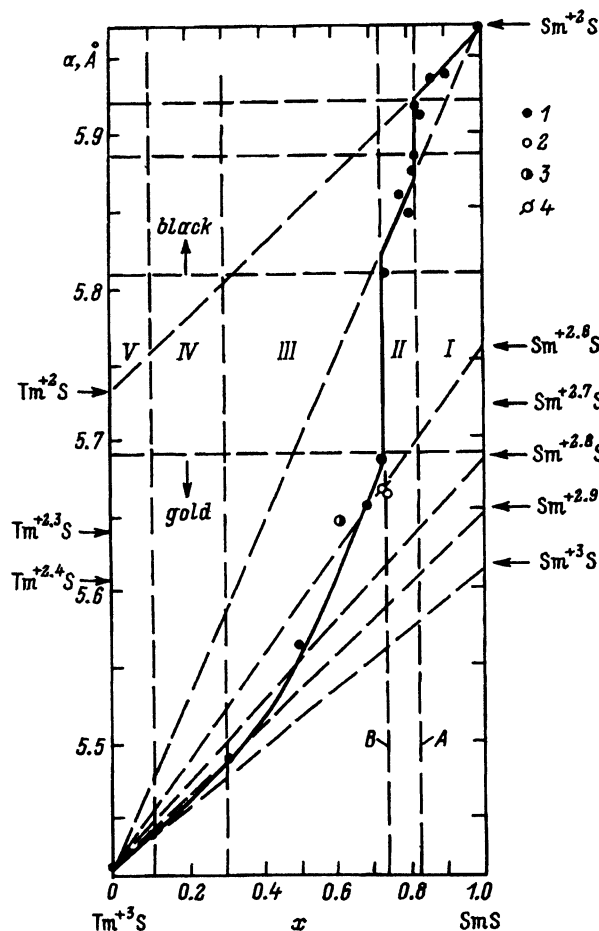


Рис. 3. Зависимость величины постоянной решетки от состава для Tm_{1-x}Sm_xS при T = 300 К. Данные: 1 — наши, 2 — [14], 3 — [17], 4 — [20]. Объяснение остальных обозначений дано в тексте.

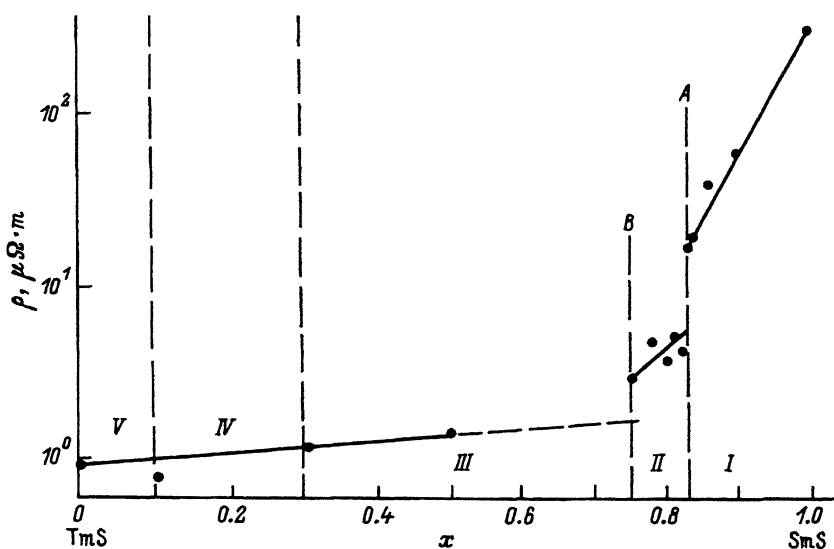


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления ρ при 300 К от состава $Tm_{1-x}Sm_xS$. Объяснение остальных обозначений дано в тексте.

известен ранее [14], фазовый переход А при $x = 0.84$ обнаружен впервые. Наличие фазовых переходов А и В подтверждается данными $\rho(x)$ (рис. 4) и $n(x)$ (рис. 5) при 300 К (n — холловская концентрация носителей тока) и полученными нами результатами для $\rho(x, T)$ (рис. 6, 7) и $(\Delta\rho/\rho)(x)$ (рис. 8). Мы еще вернемся к обсуждению данных $a(x)$ в последующих разделах статьи при рассмотрении фазовых переходов и валентного состояния ионов Tm и Sm.

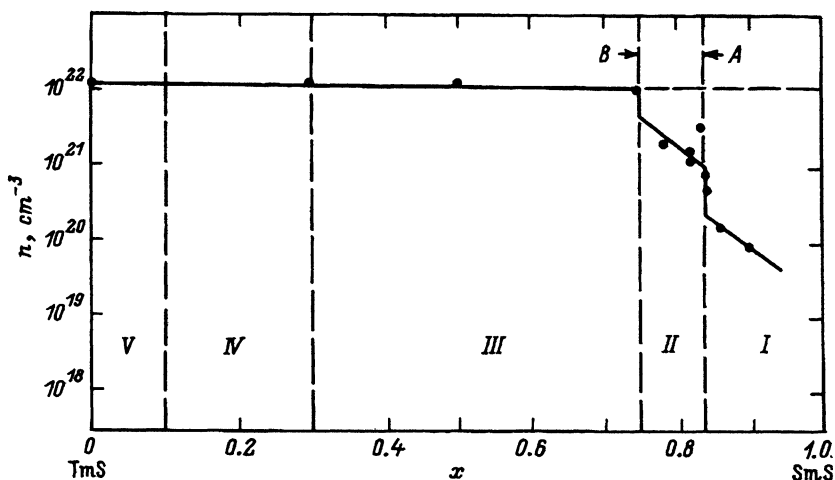


Рис. 5. Зависимость холловской концентрации носителей тока n от состава $Tm_{1-x}Sm_xS$ при 300 К. Объяснение остальных обозначений дано в тексте.

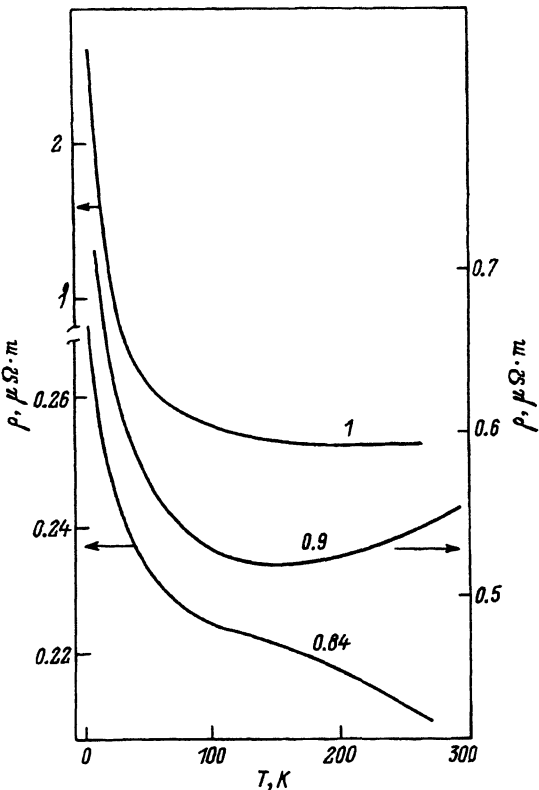


Рис. 6. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ в $Tm_{1-x}Sm_xS$ для области I ($0.84 \leq x \leq 1.0$), см. рис. 3-5. Цифрами у кривых указаны значения x .

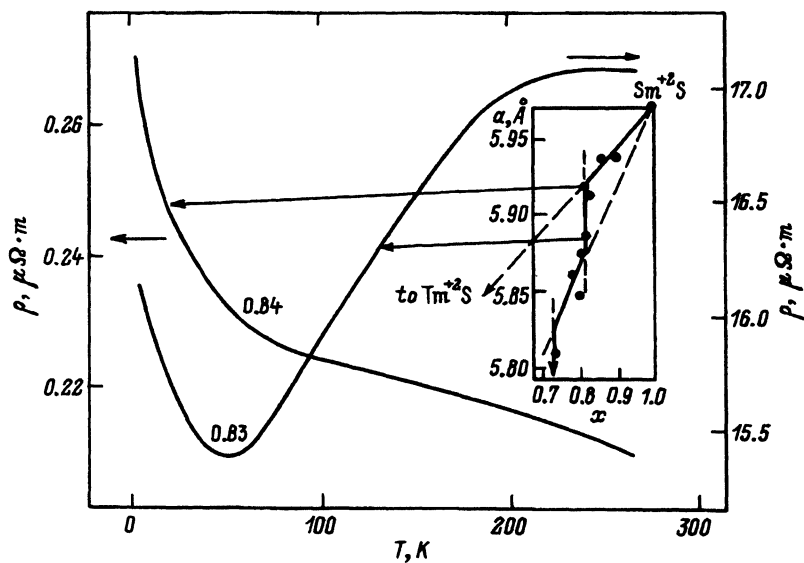


Рис. 7. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ в $Tm_{1-x}Sm_xS$ в районе фазового перехода A для состава $x = 0.84$ (область I) и $x = 0.83$ (область II), см. рис. 3-5. Цифрами у кривых указаны значения x . На вставке для наглядности представлена часть зависимости $a(x)$ для $Tm_{1-x}Sm_xS$ из рис. 3.

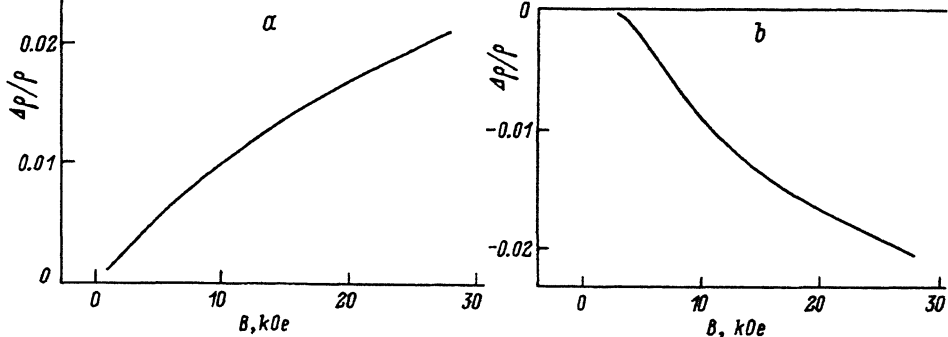


Рис. 8. Зависимости магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ от магнитного поля B для образцов $Tm_{1-x}Sm_xS$ в районе фазового перехода А (см. рис. 3-5). а — $x = 0.84$, $T = 3.15$ К (область I); б — $x = 0.82$, $T = 1.7$ К (область II).

Сгруппируем полученные экспериментальные результаты для $Tm_{1-x}Sm_xS$ в пять областей (табл. 2). Выделение областей I–III ясно следует из рассмотрения данных $a(x)$, $\rho(x)$ и $n(x)$ (рис. 3-5). Причины, по которым были выделены области IV и V, будут понятны впоследствии из анализа данных по $\rho(x, T)$. Каждая из пяти областей имеет собственную специфику. Проследим как ведет себя в этих областях $\rho(T)$.

В области I (рис. 6) $\rho(T)$ имеет полупроводниковую зависимость, аналогичную SmS .

На границе между I и II областями (при фазовом переходе А) происходит кардинальное изменение характера температурной зависимости $\rho(T)$ с полупроводниковой (для $x = 0.84$) на поведение, характерное для эффекта Кондо (при $x = 0.83$ (рис. 7)). Изменяется также и характер зависимости $\Delta\rho/\rho$ при температурах жидкого гелия (рис. 8). Магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho > 0$, что характерно для нормальных металлов и полупроводников (состав с $x = 0.84$, рис. 8, а), и $\Delta\rho/\rho < 0$, что характерно для эффекта Кондо (состав с $x = 0.82$, рис. 8, б).

В области II у всех исследованных составов в районе 35–60 К в зависимостях $\rho(T)$ появляются минимумы (рис. 9), характерные для эффекта Кондо³ и наблюдается рост ρ к низким температурам по логарифмическому закону.

Таблица 2. Разбивка на области состава $Tm_{1-x}Sm_xS$, в которых анализируются экспериментальные данные

Область	Интервал значений x
I	$0.84 \leq x \leq 1.0$
II	$0.75 \leq x < 0.84$
III	$0.3 \leq x < 0.75$
IV	$0.1 < x < 0.3$
V	$0 \leq x \leq 0.1$

³ В последующих разделах статьи, после определения валентного состояния Tm , мы дадим ответ, какая конфигурация иона Tm выступает в области II в качестве примеси, обеспечивающей эффект Кондо, Tm^{2+} или Tm^{3+} , поскольку обе конфигурации иона туллия являются магнитными.

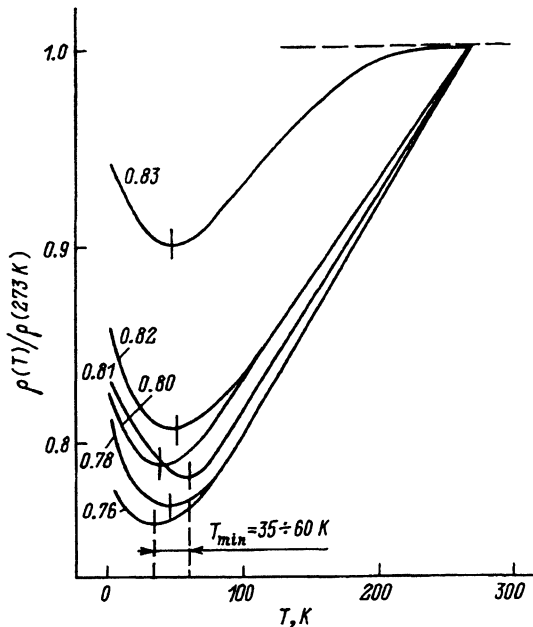


Рис. 9. Зависимость отношения $\rho(T)/\rho(273\text{ K})$ от температуры T для $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ в области II, $0.75 \leq x < 0.84$. Значения x указаны цифрами у кривых. Вертикальными черточками — значения температуры Кондо T_{min} .

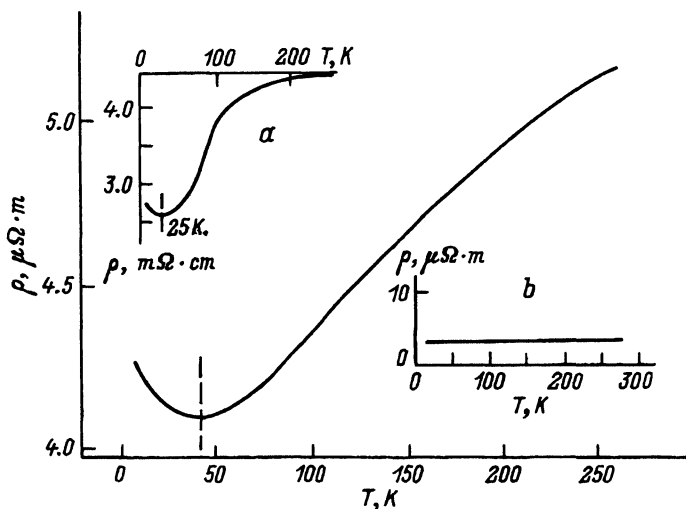


Рис. 10. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ для $\text{Tm}_{0.28}\text{Sm}_{0.78}\text{S}$ (типичный образец из области II). На вставках: а — $\rho(T)$ для $\text{Gd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{S}$ из работы [32], б — $\rho(T)$ для $\text{La}_{0.2}^{3+}\text{Sm}_{0.8}^{2+}\text{S}$ из работы [33].

На рис. 10 в качестве примера приведена зависимость $\rho(T)$ для состава с $x = 0.78$ из области II в сравнении с данными работ [32] (вставка а) и [33] (вставка б). Видно, что характер поведения $\rho(T)$ и $\text{Tm}_{0.22}\text{Sm}_{0.78}\text{S}$ аналогичен поведению $\rho(T)$ у $\text{Gd}_{0.3}^{3+}\text{Sm}_{0.7}\text{S}$, где Gd^{3+} выступает в качестве магнитной примеси, обеспечивающей эффект Кондо. Совсем по другому выглядит температурная зависимость ρ для $\text{La}_{0.2}^{3+}\text{Sm}_{0.8}\text{S}$, где примесь La^{3+} не является примесью, обеспечивающей эффект Кондо (нет минимума на зависимости $\rho(T)$).

Следует отметить, что объяснение экспериментальных данных на рис. 8 и 9 эффектом Кондо должно учитывать тот факт, что в области II концентрация электронов проводимости ($n(x) \simeq 10^{21} \text{ см}^{-3}$ согласно данным, приведенным на рис. 4) на порядок меньше, чем в типичных системах Кондо. В настоящее время такие системы с малой концентрацией электронов проводимости являются объектом широких экспериментальных и теоретических исследований (см., например, обзорную статью [34]). Другой возможной причиной роста ρ при понижении температуры являются эффекты локализации в вырожденных системах Ферми с сильным беспорядком [35]. В нашей системе сильный беспорядок вызван случайным распределением ионов Tm^{3+} по решетке состава.

На границе области II и III вновь происходит смена характера температурной зависимости $\rho(T)$ (рис. 11) (состав с $x = 0.76$ относится к области II, состав с $x = 0.5$ — к области III).

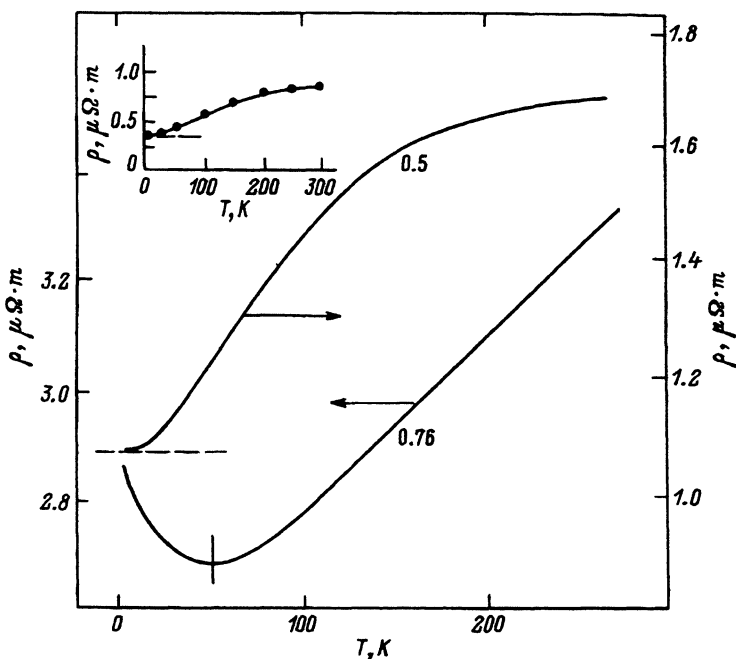


Рис. 11. Температурная зависимость ρ для $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ при $x = 0.76$ (область II) и $x = 0.5$ (область III). Значения x указаны цифрами у кривых. На вставке $\rho(T)$ для $\text{Y}_{0.62}\text{Sm}_{0.38}\text{S}$ из работы [36].

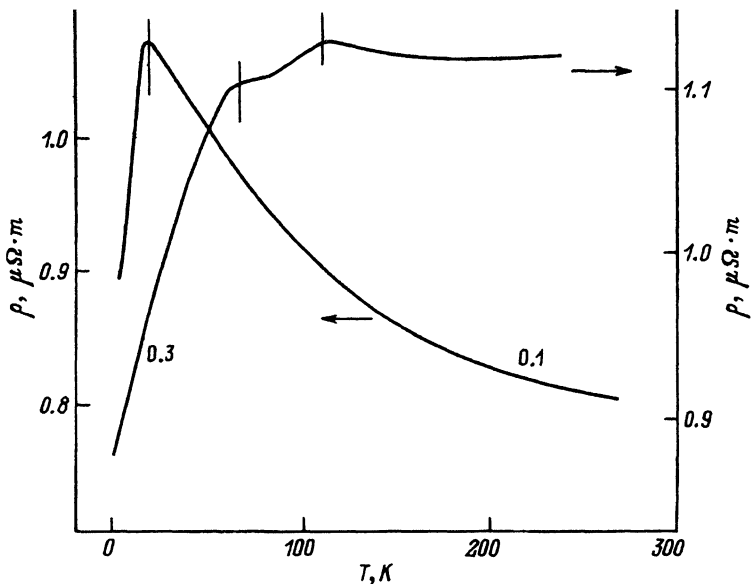


Рис. 12. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ $Tm_{1-x}Sm_xS$ для $x = 0.3$ (область IV) и $x = 0.1$ (область V). Цифры у кривых указывают значения x .

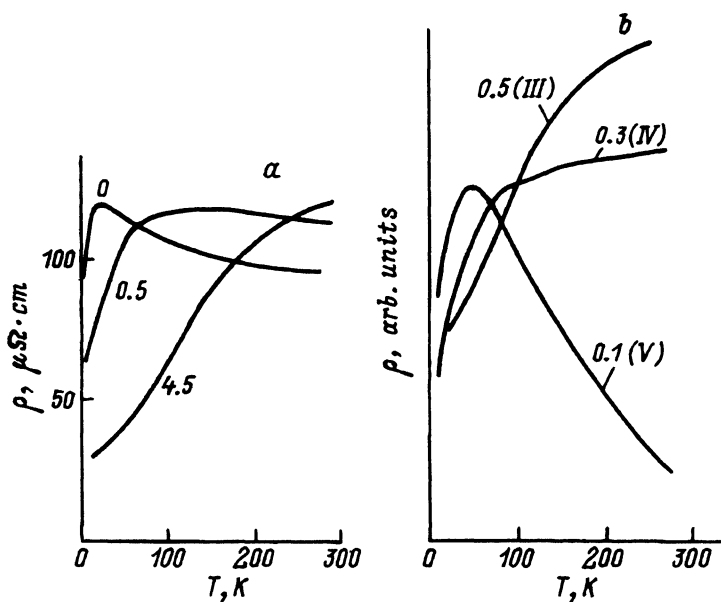


Рис. 13. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ а — по данным [37] для концентрированной системы Кондо в образцах $CeInCu_2$ при разных значениях гидростатического давления P , указанных у кривых в единицах ГПа; б — схематическое изображение зависимостей $\rho(T)$ для $Tm_{1-x}Sm_xS$ (построены в относительных единицах без соблюдения масштаба, но с учетом характерных для этого материала температурных зависимостей ρ). Цифры у кривых указывают значения x , а римские цифры в скобках (III), (IV), (V) обозначают принадлежность этих составов к различным областям, в которых проводился анализ экспериментальных данных (см. табл. 2).

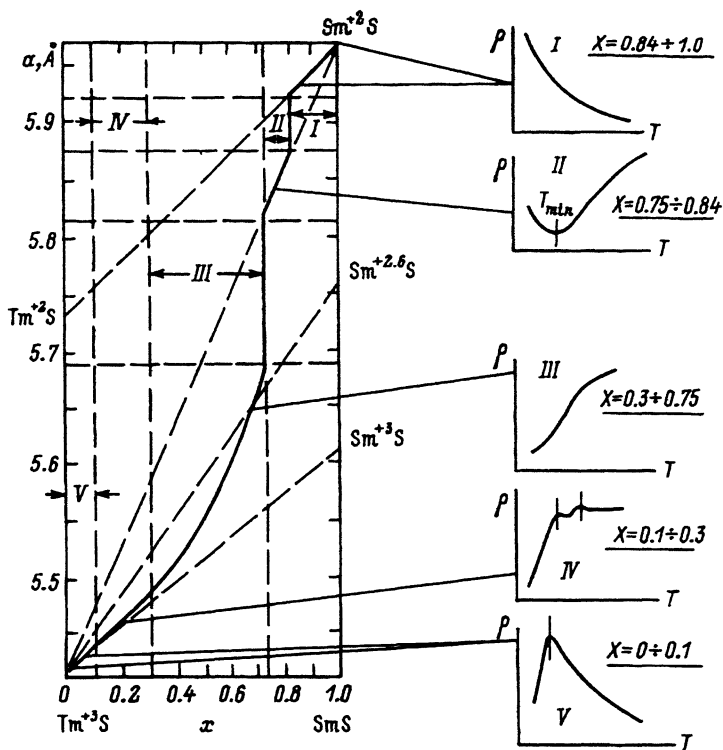


Рис. 14. Схематическое изображение зависимостей $a(x)$ и $\rho(T)$ для пяти исследованных областей в $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $T = 300$ К.

В области III $\rho(T)$ ведет себя аналогично классическим системам твердых растворов с переменной валентностью редкоземельного иона (ср. с $\rho(T)$ для $Y_{0.62}Sm_{0.38}S$, на вставке к рис. 11).⁴

В области IV (рис. 12, состав с $x = 0.3$) происходит постепенный переход к температурной зависимости ρ , характерной для концентрированных систем Кондо.

И, наконец, в области V (рис. 12, состав с $x = 0.1$) ρ достигает температурной зависимости, присущей концентрированным системам Кондо (ср. с рис. 1).

На рис. 13,а для сравнения с нашими данными для $Tm_{1-x}Sm_xS$ приведены результаты зависимостей $\rho(T, P)$ для кубической тяжелофермионной концентрированной системы Кондо соединения $CeInCu_2$ [37]. В отсутствие гидростатического давления P $\rho(T)$ ведет себя так же, как и в случае типичной концентрированной системы Кондо. При $P = 4.5$ ГПа в образце наблюдается переменная валентность иона Ce. При $P = 0.5$ ГПа образец находится в переходном состоянии от концентрированной системы Кондо к системе с переменной валентностью редкоземельного иона. Аналогично ведет себя $\rho(T)$ в $Tm_{1-x}Sm_xS$ в

⁴ В $Y_{0.62}Sm_{0.38}S$ и в твердых растворах, относящихся к области III, близких к области фазового перехода В, в качестве иона с переменной валентностью выступает Sm (подробнее см. в п.4.2.2).

областях III-V, что и демонстрируется на схематическом рис. 13,б (построенном в относительных единицах без соблюдения масштаба, но с учетом характера температурной зависимости ρ).

В качестве краткого резюме данных, приведенных в п.4.2.1, на рис. 14 схематически изображены зависимости $a(x)$ и $\rho(T)$ для всех пяти исследованных областей состояния соединения $Tm_{1-x}Sm_xS$.

Для выяснения природы первого и второго фазовых переходов и определения конфигурации иона Tm, ответственного за эффект Кондо в области II, необходимо получить сведения о валентном состоянии ионов Sm и Tm в пределах всей системы $Tm_{1-x}Sm_xS$.

4.2.2. Определение валентного состояния ионов Tm и Sm в $Tm_{1-x}Sm_xS$.

На рис. 15 (см. также табл. 3) приведены все имеющиеся данные о валентном состоянии ионов Tm и Sm в $Tm_{1-x}Sm_xS$, а на рис. 16-18 для большей наглядности эти же данные, но полученные с помощью прямых методов определения валентности, дающих информацию о заселенности f -уровня (L_{III} -спектры, сдвиги K -линий), представлены раздельно для Sm (рис. 16) и Tm (рис. 18,а). Для Tm на рис. 18,б приведены также и значения валентности, определенные с помощью косвенных методов (из зависимости $a(x)$, рис. 3). На рис. 17 в качестве примера представлены экспериментальные L_{III} -спектры Sm [21] и Tm [20] для 300 К. На основании полученных экспериментальных данных о валентном состоянии Tm можно заключить, что в качестве примеси, обеспечивающей эффект Кондо, в области II выступает Tm^{3+} .

4.2.3. Фазовый переход В при $x = 0.75$. Согласно данным, приведенным на рис. 15,16 и суммированным в табл. 4, можно заключить, что при $x = 0.75$ в $Tm_{1-x}Sm_xS$ происходит изоструктурный (NaCl-NaCl) фазовый переход полупроводник-металл с изменением валентного состоя-

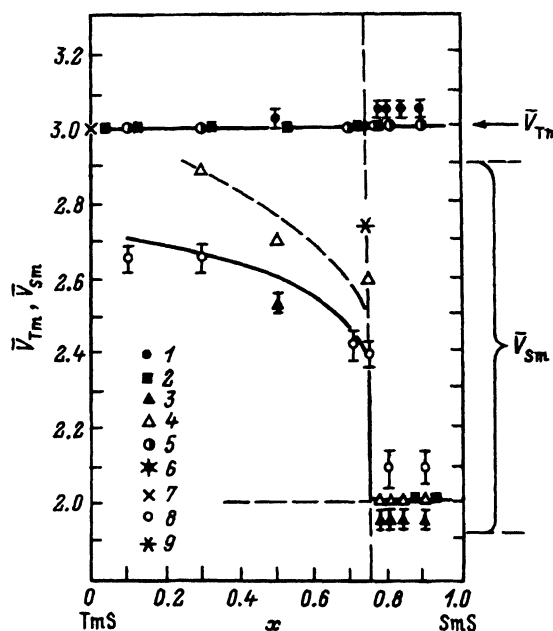


Рис. 15. Зависимость валентностей ионов туллы \bar{V}_{Tm} и самария \bar{V}_{Sm} от состава соединения $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $T = 300$ К. Остальные обозначения указаны в табл. 3.

Таблица 3. Валентные состояния ионов Tm и Sm в $Tm_{1-x}Sm_xS$

Метод определения	Литературная ссылка	Обозначение на рис. 15
Валентность Sm		
L_{III} -спектроскопия	[21]	8
	[20]	9
Сдвиг K -линий	[27]	3
Из зависимости $a(x)$	Наши данные	4
Валентность Tm		
L_{III} -спектроскопия	[21]	5
	[20]	6
Сдвиг K -линий	[27]	1
Из зависимости $a(x)$	Наши данные	2
Комплекс методов	[3]	7

ния Sm от 2 до $2.4 \div 2.7$ и самарий переходит в состояние с переменной валентностью. При фазовом переходе меняются цвет образца с черного на золотисто-желтый (рис. 3), величина постоянной кристаллической решетки (от $a \approx 5.8 \text{ \AA}$ до $a \approx 5.6 \text{ \AA}$) и концентрация носителей тока (от $n \approx 1.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ до $n = 1.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Образец не разрушается ни при фазовом переходе, ни при охлаждении до 4.2 К и последующем нагреве до 300 К. Переход обратим. Подобные фазовые переходы с некоторыми вариациями имели место для всех исследованных систем твердых растворов $Sm_{1-x}^{2+}Ln_x^{3+}S$.

Сложнее обстоит дело с интерпретацией валентного состояния и объяснением природы фазового перехода при $x = 0.84$.

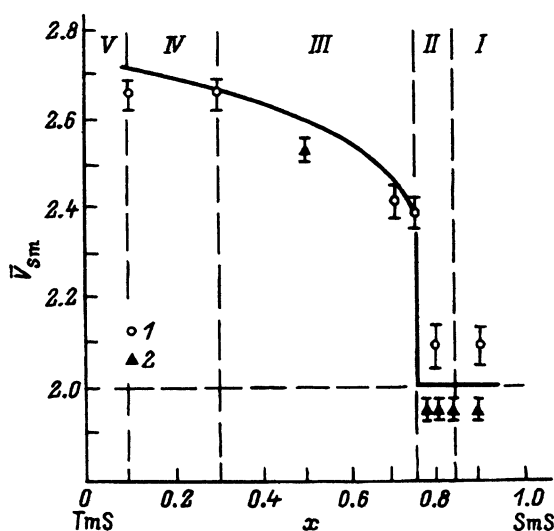


Рис. 16. Валентные состояния ионов Sm в $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $T = 300 \text{ K}$ (прямые методы определения валентности); 1 — L_{III} -спектроскопия [21], 2 — сдвиг K -линий [27].

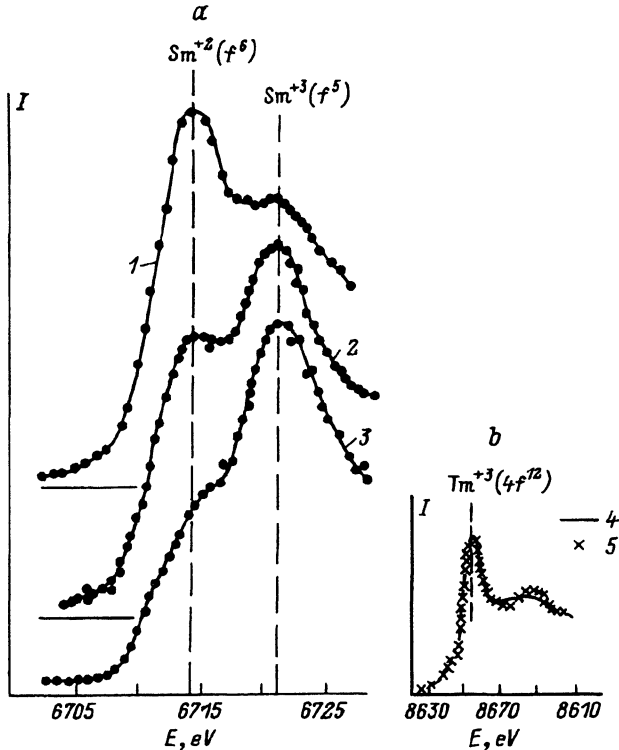


Рис. 17. L_{III} — спектры Sm (a) [21] и Tm (b) [20] в $Tm_{1-x}Sm_xS$ ($T = 300$ K); 1 — $Sm_{0.8}Tm_{0.2}S$, 2 — $Sm_{0.7}Tm_{0.3}S$, 3 — $Sm_{0.3}Tm_{0.7}S$, 4 — TmS , 5 — $Tm_{0.25}Sm_{0.75}S$.

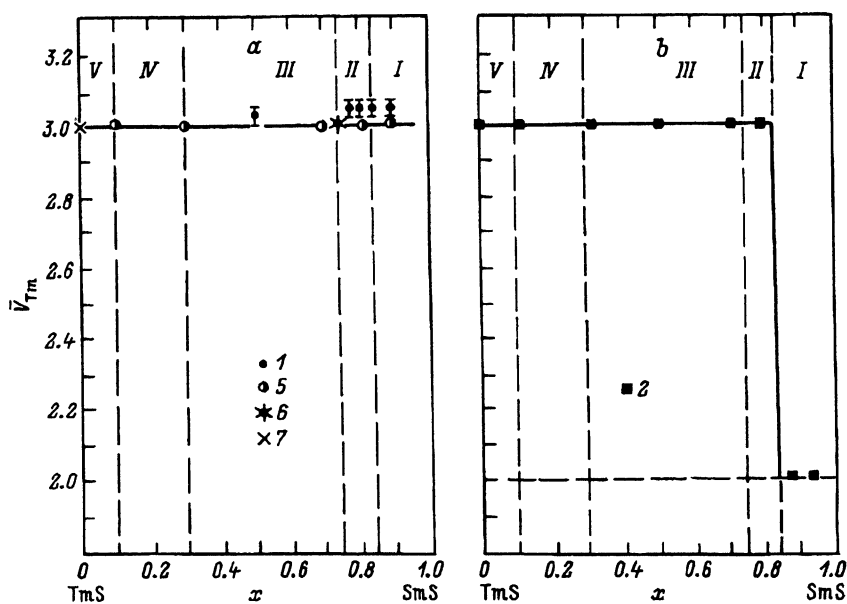


Рис. 18. Валентное состояние Tm в соединении $Tm_{1-x}Sm_xS$ ($T = 300$ K). Цифровые обозначения те же, что и на рис. 15 и в табл. 3. Методы определения валентности: а — прямые, б — комплексные.

Таблица 4. Валентное состояние Sm в $Tm_{1-x}Sm_xS$

Метод определения валентности	Область II $0.75 \leq y < 0.84$	Область III $0.3 \leq y < 0.75$
L_{III} -спектры	+2	$+(2.4 \div 2.65)$
Сдвиг K -линий	+2	+2.5
Из зависимости $a(x)$	+2	$+(2.5 \div 2.9)$

4.2.4. *Фазовый переход* А при $x = 0.84$. Для областей I ($0.84 \leq x \leq 1$) и II ($0.75 \leq x < 0.84$) согласно всем экспериментальным данным (рис. 15) валентность Sm равна +2. Иначе обстоит дело с валентностью Tm. Прямые методы определения валентности дают для областей I и II валентное состояние, равное +3 (рис. 18, а). Однако, согласно косвенным методам, валентность +3 наблюдается лишь в области II, а в области I она равна +2 (рис. 18, б). В пользу наличия валентности +2 у Tm в области I говорят:

а) данные по зависимости постоянной кристаллической решетки от состава $a(x)$ (см. рис. 3 и 14);

б) данные по зависимости концентрации носителей тока от состава (см. рис. 19 и табл. 5) (экспериментальные значения n и рассчитанные исходя из валентности туллия +3 значения n_c сильно различаются);

в) свидетельства полупроводникового характера зависимостей $\rho(T)$ (рис. 6).

Причиной такого несоответствия данных может быть образование примесным ионом Tm^{3+} связанного донорного центра (что может привести к кажущейся эффективной валентности иона Tm, равной +2). Это возможно в том случае, если энергия состояния $4f^{13}(Tm^{2+})$ больше энергии состояния $4f^{12}(Tm^{3+})$. Один из f -электронов в состоянии $4f^{13}$ уходит в зону проводимости и образует связанное состояние с избыточным зарядом иона Tm^{3+} .

Для определения параметров донорного состояния необходимо учесть особенности зоны проводимости в полупроводниковой фазе SmS. Согласно зонным расчетам [38], зона проводимости SmS образована $6s$ - и $5d$ -состояниями. Дно зоны проводимости формируется из $5d$ -состояний и расположено в точке X зоны Бриллюэна, в точке Γ носители находятся в s -состоянии (рис. 20). Для оценки энергии основного состояния донорного уровня, образованного ионом Tm^{3+} ,

Таблица 5. Концентрация носителей тока для области I в соединении $Tm_{1-x}Sm_xS$

x	$n, \text{см}^{-3}$	
	Эксперимент	Расчет $n_c = \frac{4(1-x)}{a^3} (Tm^{3+})$
1.00	$8.4 \cdot 10^{18}$	-
0.90	$9.3 \cdot 10^{19}$	$1.9 \cdot 10^{21}$
0.86	$1.6 \cdot 10^{20}$	$2.7 \cdot 10^{21}$
0.84	$4.9 \cdot 10^{20}$	$3.0 \cdot 10^{21}$

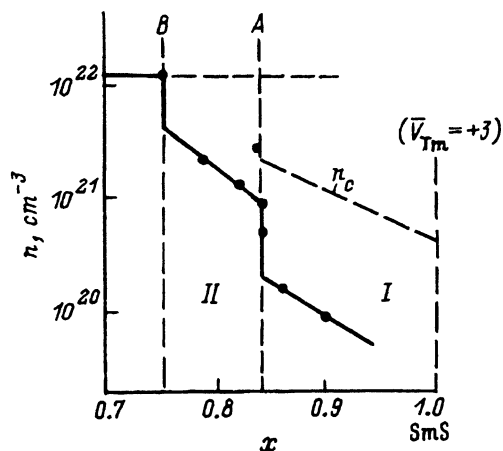


Рис. 19. Зависимость $n(x)$ для областей I и II в соединении $Tm_{1-x}Sm_xS$ (фрагмент рис. 5), $T = 300$ К. Точки — эксперимент, пунктирная прямая — расчет по формуле $n_c = 4(1-x)/a^3$ в предположении, что валентность Tm равна +3.

достаточно воспользоваться водородоподобным решением:

$$E_D = -m^* e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_0^2 n^2. \quad (1)$$

Здесь n — главное квантовое число. Для SmS диэлектрическая проницаемость ϵ_0 равна 18 [39], эффективная масса электронов m^* в точке X составляет $m^* \simeq 1.3m_0$ [40]. Согласно (1), энергия основного уровня донорного центра, образованного $5d$ -электронами вблизи точки X, равна 55 мэВ. Такая оценка является приближенной. Проведенный расчет концентрации носителей тока для области I ($0.84 \leq x < 1.0$) в соединении $Tm_{1-x}Sm_xS$ при 300 К с учетом возбуждения электронов с донорного уровня $E_D \simeq 55$ мэВ дал хорошее согласие с экспериментом (рис. 21).

При $x = 0.84$ происходит переход от полупроводникового характера поведения зависимостей $\rho(T)$ к металлическому (рис. 7). Электропроводность $Tm_{0.17}Sm_{0.83}S$ — приблизительно $600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т.е.

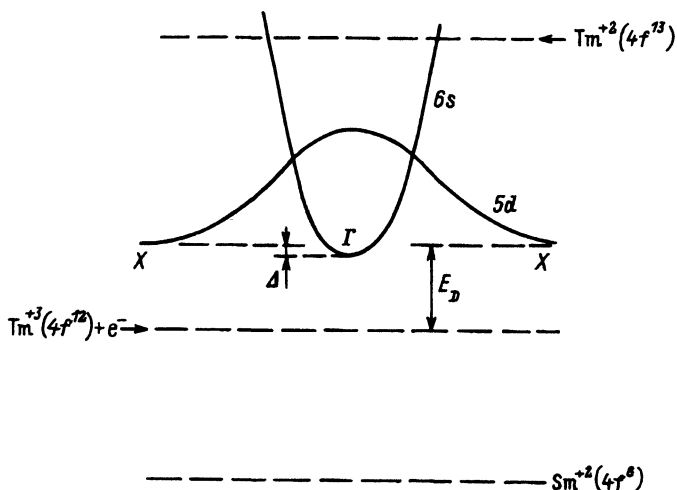


Рис. 20. Структура зоны проводимости и положение донорного уровня E_D для $Tm_{1-x}Sm_xS$ в области I при $0.84 \leq x \leq 1.0$ и $\Delta \ll E_D$.

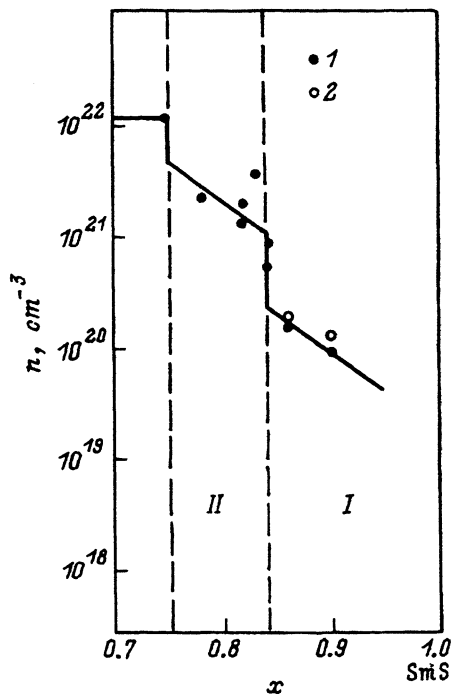


Рис. 21. Зависимость концентрации носителей тока от состава $n(x)$ для областей I и II в соединении $Tm_{1-x}Sm_xS$ (фрагмент рис. 5) ($T = 300\text{ K}$); 1 — эксперимент, 2 — расчет (учитывалось возбуждение электронов с донорного уровня $E_D = 55\text{ мэВ}$).

того же порядка, что и минимальная металлическая проводимость $\sigma_{\min} \approx 10^3\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для перехода металл-изолятор, в котором примесная зона формируется за счет перекрытия атомных d -орбиталей [35]. Этот факт позволяет заключить, что в $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $x = 0.84$ имеет место аналогичный переход полупроводник-металл.

При концентрациях атомов Tm, соответствующим $(1-x) < 0.17$ (область I), перекрытие между волновыми функциями донорных состояний, образованных $5d$ -состояниями в точке X, является слабым, поэтому донорные состояния локализованы, что и ведет к полупроводниковому типу проводимости (рис. 6) и к кажущейся эффективной валентности Tm, равной +2.

При $(1-x) \geq 0.17$ (область II) перекрытие волновых функций донорных центров становится достаточным для формирования примесной зоны, которая и определяет металлический характер проводимости (при этом валентность Tm, определенная с помощью различных методов, равна +3).

При $x \approx 0.84$ среднее расстояние между атомами, обратно пропорциональное $N^{1/3}$, равно 7 \AA . Если боровский радиус основного состояния донора оценить из выражения

$$a_B = \hbar^2 \varepsilon_0 / e^2 m^*, \quad (2)$$

то в случае d -электронов получим $a_B = 7.3\text{ \AA}$, а величина $N^{1/3} a_B \approx 1$.

Согласно теории [35], для s -электронов последний параметр имеет порядок $0.2 \div 0.35$. Учет анизотропии волновой функции приводит к его увеличению до 0.4 [35]. Отличие нашей оценки параметра $N^{1/3} a_B \approx 1$ от теоретического значения 0.4 обусловлено грубостью оценки боровского радиуса по формуле (2), которая не учитывает анизотропии волновой функции донора, образованного $5d$ -электронами в точке X .

4.3 Система твердых растворов $Tm_{1-x}La_xS$

Система $Tm_{1-x}La_xS$ исследовалась с целью узнать: а) как будут вести себя зависимости $\rho(T, x)$ и $R(T, x)$ по мере разбавления магнитных ионов Tm в TmS немагнитными ионами La и б) не произойдет ли в этой системе при каких либо значениях x изменения валентного состояния ионов Tm .

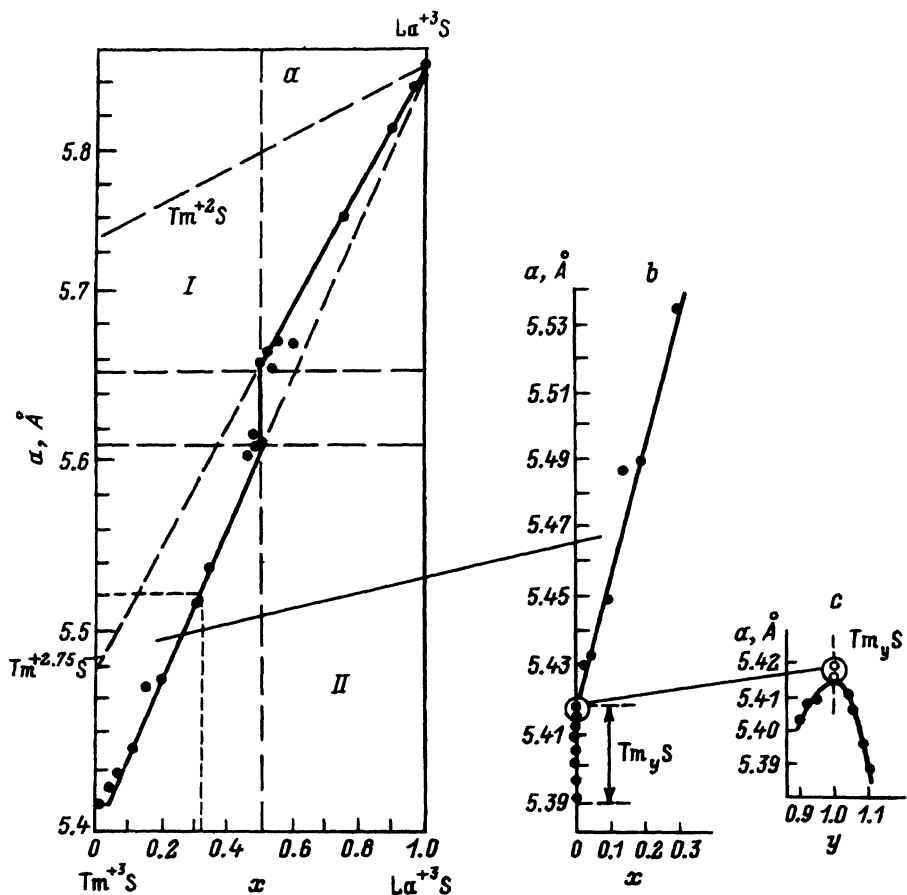


Рис. 22. Зависимость постоянной решетки от состава $a(x)$ для $Tm_{1-x}La_xS$ ($T = 300$ K) (a); b, c — зависимости $a(x)$ в увеличенном масштабе для составов Tm_yS ($y > 0.9$), близких к TmS . Для $x = 0$ на рис. b стрелкой обозначены составы в области гомогенности [3].

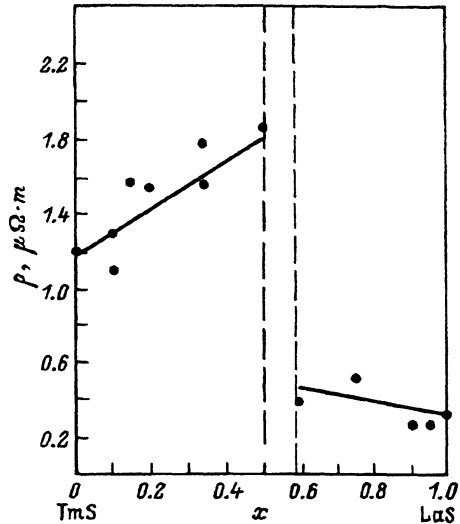


Рис. 23. Зависимость удельного сопротивления от состава $\rho(x)$ для $Tm_{1-x}La_xS$ при 300 К.

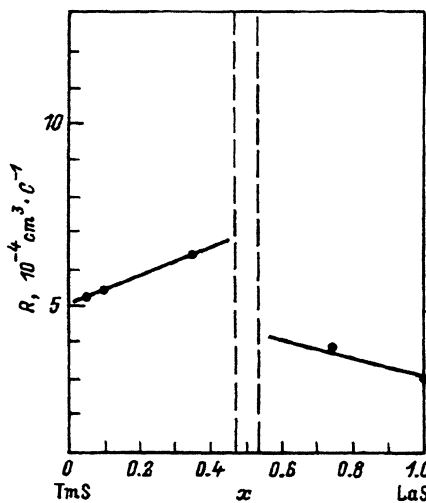


Рис. 24. Зависимость коэффициента Холла от состава $R(x)$ для $Tm_{1-x}La_xS$ при 300 К.

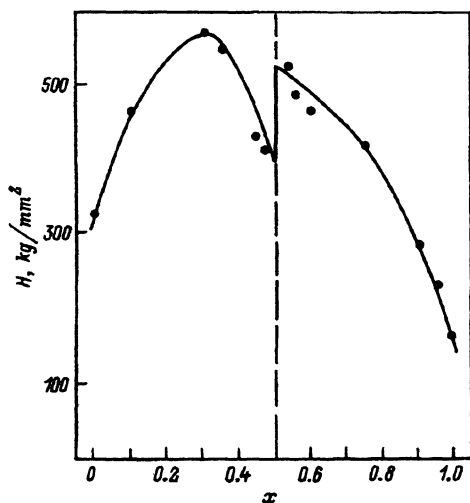


Рис. 25. Зависимость микротвердости от состава $H(x)$ для $Tm_{1-x}La_xS$ при 300 К.

4.3.1. *Постоянная кристаллической решетки. Электрические и гальваномагнитные свойства.* На рис. 22,а приведена зависимость $a(x)$, полученная нами при 300 К для $Tm_{1-x}La_xS$.⁵ При $x \approx 0.5$ наблюдается скачок a , который сопровождается изоструктурным фазовым переходом типа (NaCl-NaCl). Это подтверждается измерениями при 300 К зависимостей $\rho(x)$ (рис. 23), $R(x)$ (рис. 24) и $H(x)$ (рис. 25). На рис. 26 и 27 приведены температурные зависимости $\rho(T)$ и $R(T)$ для $Tm_{1-x}La_xS$. Оказалось, что в области I (до фазового перехода, см. рис. 22,а) происходит постепенный переход у этих параметров от поведения, харак-

⁵ Надо отметить интересную особенность: система $Tm_{1-x}La_xS$ строится на основе стехиометрического TmS (см. рис. 22,б и с).

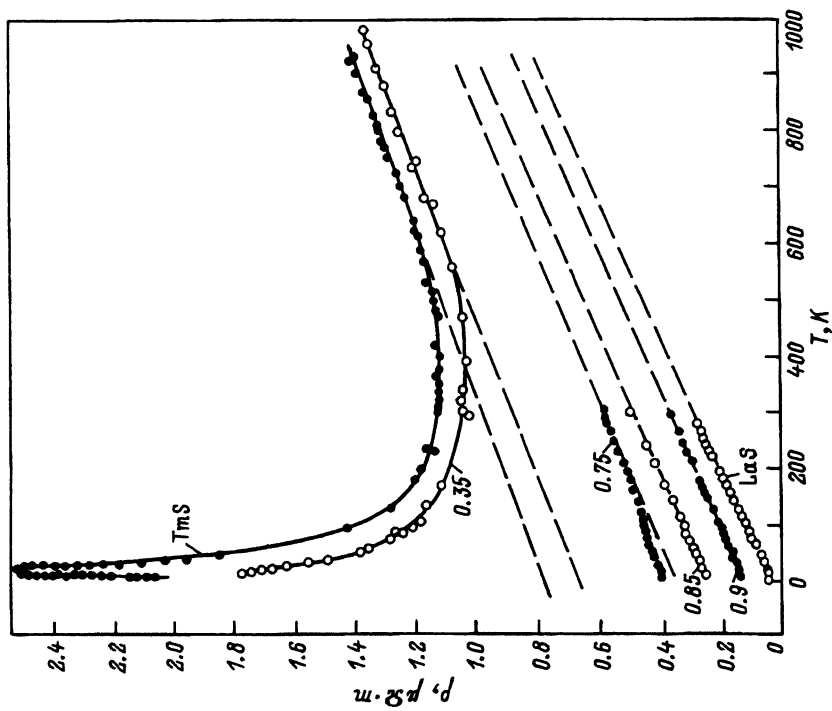


Рис. 26. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ для $Tm_{1-x}La_2S$. Цифрами у кривых указаны значения x .

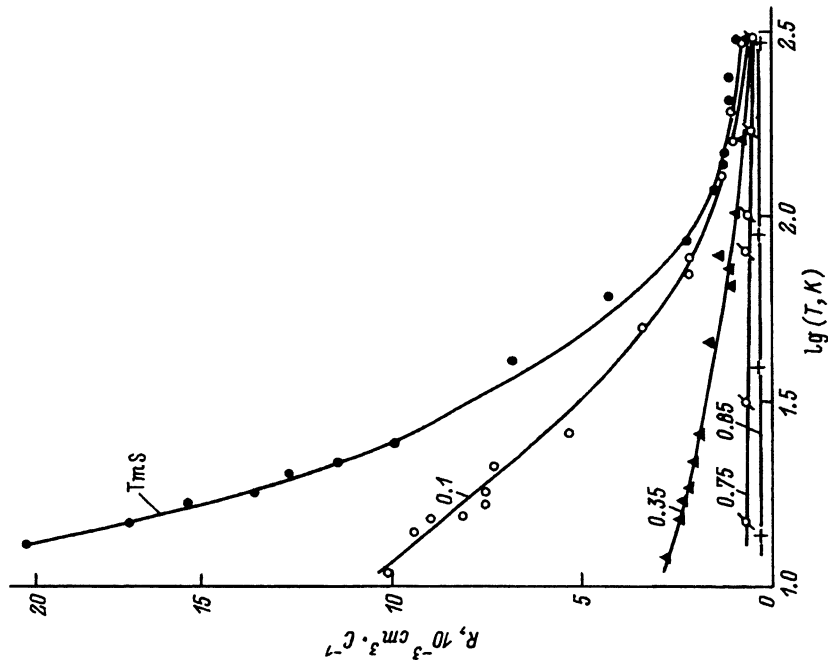


Рис. 27. Температурная зависимость коэффициента Холла R для $Tm_{1-x}La_2S$. Цифрами у кривых указаны значения x .

терного для центрированной системы Кондо, к металлическому, а в области II (после фазового перехода) зависимости $\rho(T)$ и $R(T)$ становятся такими же, как и у обычного металла.

4.3.2. *Определение валентного состояния ионов Tm.* Интересно выяснить, не сопровождается ли фазовый переход изменением валентности ионов Tm. Из данных $a(x)$ следует, что при $x = 0.5$ происходит изменение валентности Tm от +3 до +2.8 (рис. 22,а и 28,а). Этот вывод подтверждают и результаты измерения как L_{III} -спектров [25] (рис. 28,а), так и измерения магнитной восприимчивости χ для Tm в $Tm_{1-x}La_xS$. На рис. 28,б приведены значения μ_{eff} для Tm, определенные из зависимостей $\chi(T)$. Поведение $1/\chi(T)$ для $Tm_{1-x}La_xS$ подчиняется закону Кюри-Вейса (рис. 29)

$$\chi(T) = C/(T - \theta), \quad (3)$$

где C — постоянная Кюри-Вейса, θ — парамагнитная температура Кюри-Вейса, причем

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84\sqrt{C}\mu_B, \quad (4)$$

где μ_B — магнетон Бора. Для свободных трех- и двухвалентных ионов эффективный момент равен

$$\mu_{\text{eff}}^{+3} = 7.56\mu_B, \quad \mu_{\text{eff}}^{+2} = 4.58\mu_B.$$

В работе [7] приведена сводка всех имеющихся данных по валентному состоянию ионов Tm в соединениях и твердых растворах в виде зависимости валентности от постоянной решетки $\bar{V}_{Tm} = f(a)$. Наши результаты для \bar{V}_{Tm} для $Tm_{1-x}La_xS$ хорошо укладываются на общую кривую для $\bar{V}_{Tm}(a)$ (рис. 30). Выпадают из стройной картины лишь данные для системы $Tm_{1-x}Sm_xS$.

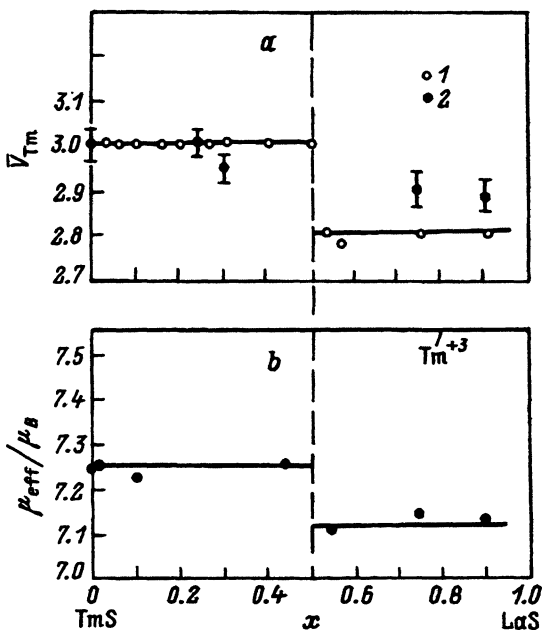


Рис. 28. а — валентность Tm в соединении $Tm_{1-x}La_xS$ при 300 К; данные получены: 1 — из зависимости $a(x)$, 2 — из L_{III} -спектров [25]. б — зависимость магнитного момента ионов Tm от состава $\mu_{\text{eff}}(x)$ в соединении $Tm_{1-x}La_xS$.

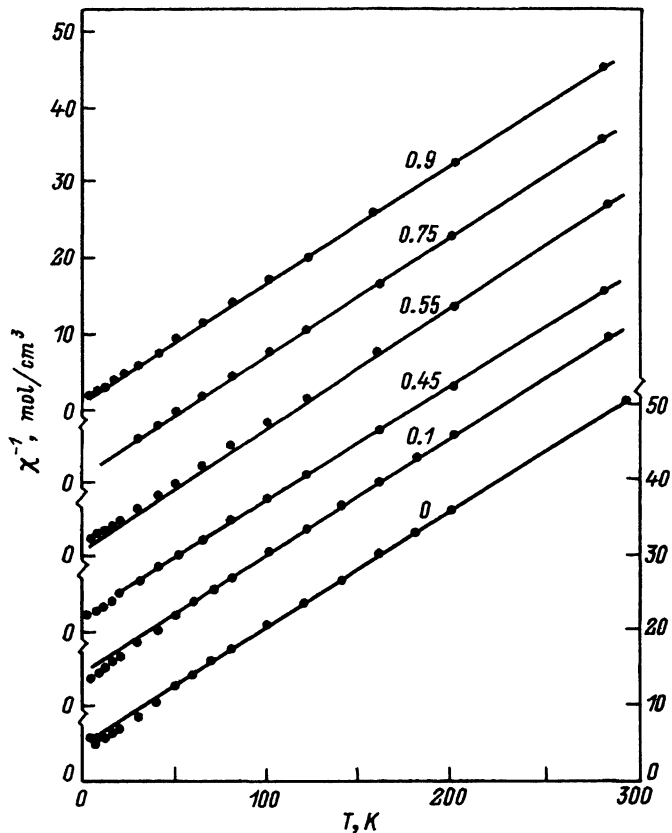


Рис. 29. Зависимость величины обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} от температуры T для $Tm_{1-x}La_xS$. Цифрами у кривых указаны значения x .

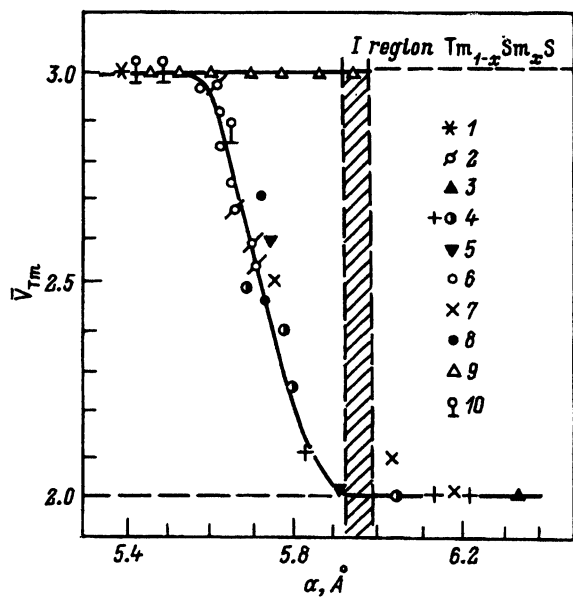
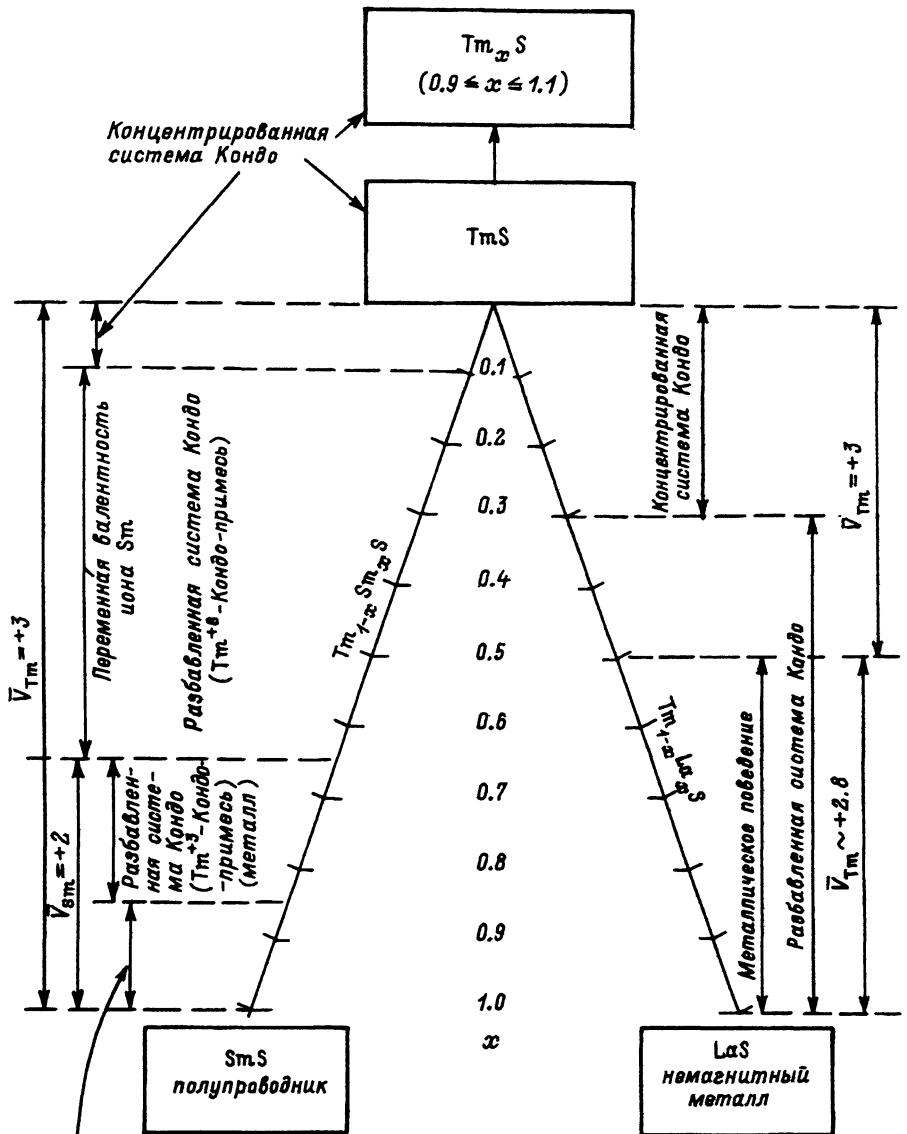


Рис. 30. Зависимость валентного состояния Tm V_{Tm} от постоянной кристаллической решетки a у различных соединений туллия при 300 K: 1 — TmS , 2 — Tm_ySe , 3 — $TmTe$, 4 — $TmTe_xSe_{1-x}$, 5 — $Tm_{1-x}Yb_xSe$, 6 — $Tm_{1-x}Yb_xS$, 7 — $Tm_{1-x}Eu_xSe$, 8 — $Tm_{1-x}Yb_xS_{1-y}Se_y$, 9 — $Tm_{1-x}Sm_xS$, 10 — $Tm_{1-x}La_xS$. Все данные, кроме 9 и 10, взяты из работы [7]; 9 и 10 — наши данные.

Таблица 6.



Ионы Tm^{+3} образуют связанные донорные центры (полупроводник)

В качестве заключения приведем табл. 6, в которой просуммированы все выводы, сделанные в процессе анализа экспериментальных данных для систем $Tm_{1-x}Sm_xS$ и $Tm_{1-x}La_xS$.

Авторы выражают благодарность М.В. Романовой и А.Г. Касымовой за проведение ряда измерений и В.В.Романову за измерение магнитной восприимчивости $Tm_{1-x}La_xS$.

Исследования, представленные в этой публикации, стали возможны благодаря поддержке гранта № NUK000 Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] I.A. Smirnov, I.R. Akimchenko, T.T. Dedegkaev, A.V. Golubkov, E.V. Goncharova, N.N. Efremova, T.B. Zhukova, V.S. Oskotskii, L.D. Finkelstein, S.G. Shulman, N.N. Stepanov, N.F. Kartenko. *Valence Instability*, ed. by P.Wachter, H. Boppart (Amsterdam, North Holland, 1982) p. 113.
- [2] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства галкогенидов редкоземельных элементов* (Л., Наука, 1973).
- [3] Б.М. Буттаев, А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, М.В. Романова, В.В. Романов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *ФТТ*, **32**, 2354 (1990).
- [4] R. Suryanarayanan, D. Jeanniot, G. Brun, G. Zribi. *Valence Instability*, ed. by P.Wachter, H. Boppart (Amsterdam, North Holland, 1982) p. 199.
- [5] R. Suryanarayanan, D. Jeanniot, G. Brun, G. Zribi. *Phys. Rev. B*, **27**, 6166 (1983).
- [6] R. Suryanarayanan, H. Bach, K. Westerholt, D. Gorochov. *J. Appl. Phys.*, **55**, 1972 (1984).
- [7] C. Mondolony, R. Suryanarayanan, M. Konzykowski, D. Gorochov, H. Bach. *J. Magn. Magn. Mater.*, **63/64**, 600 (1987).
- [8] P. Haen, M. Sera, H. Bioud, R. Suryanarayanan, C. Mondolony, D. Gorochov, H. Bach. *Proc. 5th Int. Conf. on Valence Instability*, ed. L.C.Gupta (N.Y., Plenum, 1987) p. 329.
- [9] C. Mondolony, R. Suryanarayanan, D. Gorochov, H. Bach, P. Stauche, *Phys. Lett. A*, **121**, 91 (1987).
- [10] U. Kobler, K. Fischer, K. Bickmann, H. Lustfeld. *J. Magn. Magn. Mater.*, **24**, 34 (1981).
- [11] N. Martensson, B. Reihl, R.A. Pollak, F. Holtzberg, G. Kaindl, D.E. Eastman. *Phys. Rev. B*, **26**, 648 (1982).
- [12] P. Hean, F. Lapierre, J.M. Mignot, J. Flouquet, F. Holtzberg, T. Penny. *J. Magn. Magn. Mater.*, **34/34**, 435 (1983).
- [13] P. Hean, H. Bioud, F. Lapierre, F. Holtzberg. *Proc. 5th Int. Conf. on Valence Instability*, ed. by L.C.Gupta (N.Y., Plenum, 1987) p. 445.
- [14] A. Jayaraman, P. Dernier, L.D. Longinotti. *Phys. Rev. B*, **11**, 2783 (1975).
- [15] R. Suryanarayanan, I.A. Smirnov, G. Brun, S.G. Shulman. *J. de Phys. Coll. C4, Suppl.*, **37**, 271 (1976).
- [16] I. Novik. *Valence Instability and Related Narrow-Band Phenomena*, ed. by R.D.Parks (N.Y.-London, Plenum Press, 1977) p. 261.
- [17] R. Suryanarayanan. *Valency Instability and Related Narrow-Band Phenomena*, ed. by R.D.Parks (N.Y.-London, Plenum Press, 1977) p. 541.
- [18] R. Suryanarayanan. *Phys. St. Sol. (b)*, **85**, 9 (1978).
- [19] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, М.В. Романова, *ФТТ*, **27**, 921 (1985).
- [20] R.K. Singal, K.B. Garg. *Physica Scripta*, **44**, 500 (1991).
- [21] I.A. Smirnov, A.V. Golubkov, V.M. Sergeeva, E.V. Goncharova, T.B. Zhukova, B.M. Buttaev, M.V. Romanova, N.N. Efremova, L.D. Finkelstein. *Physica B*, **130**, 546 (1985).
- [22] I.A. Smirnov, V.V. Popov, A.V. Golubkov, A.V. Goltsev. *11 Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Abstracts*, (Poland, Wroclaw, 1994) p. 33.

- [23] I.A. Smirnov, V.V. Popov, A.V. Golubkov, B.M. Buttaev. *2nd Int. Conf. on f-Elements, Abstracts*, (Helsinki, Finland, 1994) p. 93.
- [24] I.A. Smirnov, A.V. Golubkov, E.V. Goncharova, V.M. Sergeeva, V.V. Popov, M.V. Romanova, B.M. Buttaev, V.S. Oskotskii. *Phys. St. Sol. (a)*, **88**, K201 (1985).
- [25] I.A. Smirnov, A.V. Golubkov, V.M. Sergeeva, B.M. Buttaev, T.B. Zhukova, L.D. Finkelstein, N.N. Efremova. *J. Magn. Magn. Mater.* **47/48**, 485 (1985).
- [26] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **2**, 77 (1966).
- [27] I.A. Smirnov, V.V. Popov, A.V. Goltsev, A.V. Golubkov, V.A. Shaburov, Yu.P. Smirnov, A.G. Kasymova. *J. Alloys and Compounds (принята к печати)*.
- [28] N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov, N.E. Sluchanko, E.M. Savitskii, T.M. Shkatova. *Sol. St. Commun.*, **53**, 645 (1985).
- [29] В.М. Буттаев, А.В. Голубков, А.В. Гольцев, И.А. Смирнов. *ФТТ*, **33**, 3606 (1991).
- [30] P. Coleman, P.W. Anderson, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 414 (1985).
- [31] A. Fert, P.M. Levy. *Phys. Rev. B*, **36**, 1907 (1987).
- [32] T. Kaneko, M. Ohashi, S. Abe, H. Yoshida. *Sci. Rept. RIIU, A*, **27**, 9 (1978).
- [33] G. Chouteau, A. Pena, F. Holtzberg, T. Penney, R. Tournier, S. von Molnar. *J. de Phys. Coll. C4, Suppl.*, **37**, 283 (1976).
- [34] T. Kasuya. *Progr. Theor. Phys., Suppl.*, **108**, 1 (1992).
- [35] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979).
- [36] T. Penney, F. Holtzberg. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 322 (1975).
- [37] T. Kagayama, G. Oom, H. Takahashi, N. Mori, Y. Onuki, T. Komatsubara. *J. Magn. Magn. Mater.*, **108**, 103 (1992).
- [38] О.В. Фарберович. *ФТТ*, **21**, 3434 (1979); **22**, 669 (1980).
- [39] V. Zeleny, J. Petzelt, V.V. Kaminski, M.V. Romanova, A.V. Golubkov. *Sol. St. Commun.*, **72**, 43 (1989).
- [40] B. Battlog, E. Kaldis, A. Schlegel, P. Wachter. *Phys. Rev. B*, **14**, 5503 (1976).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical properties and phase transitions in $Tm_{1-x}Sm_xS$ and $Tm_{1-x}La_xS$ systems

I.A. Smirnov, V.V. Popov, A.V. Golubkov, A.V. Goltsev, B.M. Buttaev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194 St. Petersburg, Russia