

рисунке спектр и обрывает на неудачу эксперимент по избирательному разрушению. При этом возможно некоторое изменение в соотношении концентраций каждого типа ловушек и, как следствие, некоторое изменение тонкой структуры результирующего спектра. Возможно, этим объясняется большой разброс величины  $M$ , достигающий  $\pm 20\%$ , что, по оценкам, превышает точность наших измерений.

#### Список литературы

[1] Коровкин Е. В., Лебедкина Т. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2807—2809.

Институт физики твердого тела  
АН СССР  
Черноголовка, Московской обл.

Поступило в Редакцию  
2 января 1990 г.

В окончательной редакции  
15 марта 1991 г.

УДК 536.6 : 669.788

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

## О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКАЧКА ЭНТРОПИИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ $\beta-\alpha'$ В СПЛАВАХ $\text{NbH}_x$

*Н. И. Сорокина, М. М. Александрова*

В работе [1] по измерению коэффициента термоэдс  $\alpha$  в гидридах ниобия  $\text{NbH}_x$  была обнаружена аномалия концентрационной зависимости  $\alpha(x)$  в неупорядоченной  $\alpha'$ -фазе, начинавшаяся при  $x_s \sim 0.71$ , с резким минимумом при  $x_c = 0.82$  (рис. 1, б). Возможность таких концентрационных аномалий  $\alpha(x)$  обсуждалась ранее в работе Вакса и Орлова [2], где отмечалось, что они могут отражать наличие существенных изменений электронной структуры  $\text{NbH}_x$  при  $x \geq x_s$ . В последующей работе Вакса и Зиненко [3] обсуждалась теория фазового перехода типа порядок—беспорядок  $\beta-\alpha'$  в  $\text{NbH}_x$ , в частности значения энтропии перехода

$$\Delta S(x) = S_{\alpha'}[x, T_{\alpha'}(x)] - S_{\beta}[x, T_{\beta}(x)],$$

где  $S_{\alpha'}$  и  $S_{\beta}$  — энтропия в  $\alpha'$ - и  $\beta$ -фазе;  $T_{\alpha'}(x)$  и  $T_{\beta}(x)$  — температуры начала и конца превращения при понижении температуры для фиксированного  $x$ . Была предсказана необычная концентрационная зависимость  $\Delta S(x)$  со «ступенеобразным» ростом при  $x=0.77$ , связанным с резким ростом параметров порядка в этой области. В то же время имевшиеся экспериментальные данные [4] не подтверждали этого предсказания, указывая на плавную зависимость  $\Delta S(x)$  (рис. 1, а), что побудило авторов [3] рассматривать также и альтернативные модели, хуже описывающие фазовую диаграмму  $\text{NbH}_x$ .

Поскольку в коэффициенте термоэдс  $\alpha(x)$  для  $\text{NbH}_x$  аномалии в концентрационной зависимости уже наблюдались [1], интересно было проверить на тех же образцах также и предсказание [3] об аномальной концентрационной зависимости скачка энтропии  $\Delta S(x)$ .

Измерения теплоты  $\beta-\alpha'$ -перехода проводились на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М при разных скоростях нагрева, от 2 до 32 К/мин. В качестве реперного вещества использовался индий с температурой плавления 156.6 °С. Точность определения температуры составляла  $\pm 1$  °С. Точность измерений энтальпии  $\Delta H = \pm 3\%$ . Навески гидридов весили 2—4.5 мг.

Границы фазовых переходов  $\beta-\alpha'$  исследуемых гидридов ниобия, определенные нами из положений скачков энтальпии  $\Delta H$ , неплохо согла-

суются с фазовой диаграммой Вельтера и Шёндубе [5], построенной из измерений скачков электросопротивления (рис. 2).

Результаты измерений скачка энтропии при  $\beta$ - $\alpha'$ -переходе  $\Delta S = \Delta H/RT$  представлены на рис. 1, а. Отметим следующие особенности этих результатов.

1) Полученные нами  $\Delta S(x)$  неплохо согласуются с результатами работы [4] как при  $x \leq 0.75$ , так и при  $0.85 \leq x$ , но заметно отличаются от них вблизи  $x=0.8$ . Причины этих расхождений нам не ясны. В частности, наличие в наших образцах некоторого количества (не более 0.3 ат.%) легких примесей — азота, кислорода и углерода [1] — вряд ли может дать столь сильные отличия и только в узкой области концентраций.

2) Точка начала резкого, «ступенеобразного» возрастания  $\Delta S(x)$ ,  $x_c \approx 0.82$  совпадает с положением резкого минимума в концентрационной зависимости термоэда  $\alpha(x)$  в неупорядоченной  $\alpha'$ -фазе [1]. Это может ука-

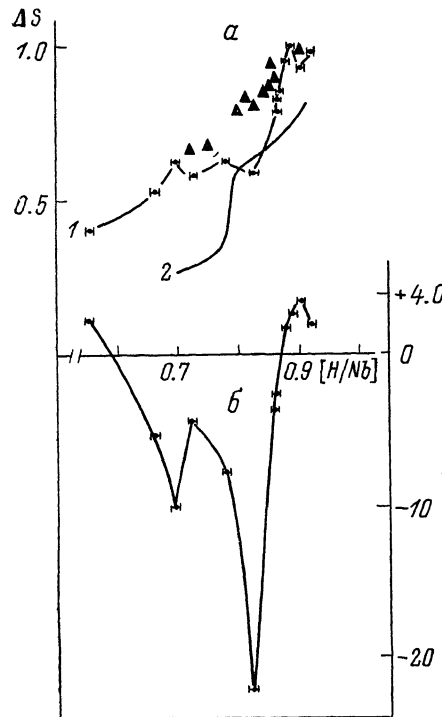


Рис. 1. Энтропия  $\beta$ - $\alpha'$ -перехода,  $\Delta S(x)$  в  $\text{NbH}_x$ .

а: 1 — эксперимент, наст. раб.; 2 — теория, модель F [3]; треугольники — эксперимент, [4]; б: зависимость термоэда  $\alpha(x)$  в неупорядоченной  $\alpha'$ -фазе  $\text{NbH}_x$  от концентрации водорода [1].

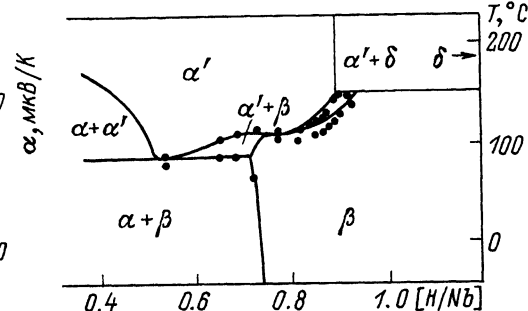


Рис. 2. Часть фазовой диаграммы Nb—H из работы [5].

Точки — границы фазовых переходов  $\beta$ - $\alpha$ , исследуемых гидридов ниобия из данных по калориметрии.

зывать на существенную связь H—H взаимодействий, определяющих упорядочения, с концентрационными аномалиями электронных характеристик, обсуждавшуюся в работах [2, 3].

3) Наличие «ступенеобразной» зависимости  $\Delta S(x)$  качественно согласуется с предсказанием работы [3] и может отражать резкий рост параметров порядка при  $x \geq x_c$ . Однако наличие обсуждавшейся выше аномалии электронных свойств при  $x \approx x_c$ , не учитывавшееся в [3], может указывать на более сложную, чем в моделях [3], природу этого резкого роста  $\Delta S(x)$ .

Авторы выражают глубокую признательность В. Г. Ваксу за интерес к работе и ценные замечания при обсуждении результатов, Кочкину А. П. — за полезные советы по работе.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Сорокина Н. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 123—127.
- [2] Vaks V. G., Orlov V. G. // J. Phys. F: Met. Phys. 1988. V. 18. N 5. P. 883—895.
- [3] Vaks V. G., Zinenko V. J. // J. Phys. F: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 9085—9098.

- [4] Водород в металлах: Пер. с англ. М., 1981. Т. 2. Рис. 2.16.  
[5] Welter J. M., Schöndube F. // J. Phys. F: Met. Phys. 1983. V. 13. N 2. P. 529—532.

Институт физики высоких давлений  
им. Л. Ф. Верещагина АН СССР  
Троицк, Московской обл.

Поступило в Редакцию  
3 января 1991 г.  
В окончательной редакции  
18 марта 1991 г.

УДК 539 : 2.65

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$ : РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

*А. В. Солдатов, Ю. В. Сухецкий, А. Бианкони,  
А. В. Голубков, И. А. Смирнов*

Как известно [1], в системе  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$  при  $x=0.82$  наблюдается изоструктурный фазовый переход полупроводник—металл, теоретические модели которого [2] подтверждаются в основном лишь непрямыми экспериментальными данными.

Нами проведено комплексное исследование поведения электронной подсистемы  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$  при фазовом переходе на основе анализа тонкой структуры рентгеновских спектров эмиссии, ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТСРСП, международный термин XANES) серы и результатов зонного расчета. Методика получения рентгеновских спектров эмиссии описана ранее [3]. Спектры БТСРСП измерены в синхротронном центре г. Фраскати (Италия) по методике, аналогичной приведенной в [4]. Для получения более точной информации о распределении плотности состояний все рентгеновские спектры исправлялись для исключения уширения, вносимого внутренним электронным уровнем при рентгеновском переходе и аппаратурной функцией спектрометра.

Исследуемые образцы были синтезированы в ЛФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе [5].

Теоретический расчет полной и локальных парциальных плотностей состояний в обеих фазах (с параметрами решетки 5.97 и 5.7 Å) был проведен методом ККР по методике, описанной в [6]. Применимость зонных подходов к анализу фазового перехода в  $\text{SmS}$  была показана ранее [7].

На рисунке приведены результаты исследования поведения электронной подсистемы  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$  при фазовом переходе полупроводник—металл. Известно, что рентгеновская спектроскопия является уникальным методом, позволяющим получать непосредственную информацию о распределении локальных состояний определенной симметрии как в валентной зоне (эмиссионные спектры), так и в зоне проводимости (БТСРСП). Однако выделить эту информацию из рентгеновских спектров удается далеко не всегда. В соединениях, содержащих атомы с неполностью заполненными локализованными оболочками (в данном случае  $\text{Sm}4f$ ), эффекты многоэлектронной корреляции в этих оболочках приводят к появлению на спектрах мультиплетных структур, полностью подавляющих информацию об энергетической зонной структуре основного состояния. Это хорошо видно, например, на спектре рентгеновской фотоэмиссии [8] (рис. *в*), особенно в случае металлической фазы, в которой имеет место явление смешанной валентности. Поэтому практически единственным методом получения экспериментальной информации о распределении электронных состояний