

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПРОМЕЖУТОЧНАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ ИТТЕРБИЯ
В ПЛЕНКАХ YbSb_2

*Л. Н. Глурджидзе, Т. О. Дадиани, З. У. Джабуа, Т. Л. Плавинский,
А. В. Гигинеишвили, В. В. Санадзе, Л. Д. Финкельштейн,
Н. Н. Ефремова*

Пниктиды РЗЭ своими интересными, во многом противоречивыми и еще малоизученными свойствами [1] продолжают привлекать внимание. Актуальным является вопрос валентности РЗ иона в пниктидах, поскольку, видимо, не всегда [2, 3] осуществляется обычно предполагаемое [4] трехвалентное состояние.

В работе впервые представлены результаты исследования оптических и электрофизических свойств, рентгеновских L_{III} -спектров диантимонида иттербия.

Кристаллические пленки YbSb_2 были приготовлены [5] на различных подложках вакуумным термическим напылением из двух независимых источников. Фазовый состав и кристалличность контролировались рентгенодифрактометрическими методами. Материал имеет ромбическую структуру типа ZrSi_2 с параметрами решетки $a=4.536$, $b=16.63$, $c=4.271$ Å. Толщина пленок составляет 0.1—1.2 мкм, цвет обычно синий. (На некоторых подложках можно получить пленки и коричневого цвета. Причины различия в окраске изучаются).

Измерения спектров отражения и прозрачности при температуре 300 К проводились на оснащенных микро-ЭВМ спектрально-вычислительных комплексах КСВУ-2 и КСВИ в широкой области оптического диапазона 220—24 000 нм (материал подложек — сапфир, кремний). При 80—300 К исследовались температурные зависимости электросопротивления (компенсационным методом) и постоянной Холла (на постоянном токе и при магнитном поле 18 кЭ).

Спектральные зависимости оптических параметров представлены на рис. 1. В спектре отражения при $\hbar\omega < 0.4$ эВ наблюдается хорошо сформированный плазменный край с последующей высокой отражательной способностью пленки в глубокой ИК области. Минимум отражения располагается при 0.394 эВ, а полоса, которую по энергетическому положению обычно связывают с междузонными переходами, в YbSb_2 наблюдается в относительно длинноволновой области с максимумом при 0.67 эВ. Структуры проявляются также у 1.6 и 3.5 эВ. Следует отметить резкое уменьшение отражения в видимой области (до 0.4 %), хотя обычно сумма сил осцилляторов для междузонных переходов исчерпывается лишь в диапазоне вакуумного ультрафиолета.

Край поглощения в YbSb_2 охватывает довольно протяженный спектральный участок (0.08—0.5 эВ, рис. 1.2). Причем он ни по энергетическому положению, ни по характеру частотной зависимости коэффициента поглощения не может быть связан лишь с переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Об этом свидетельствует, видимо, и спектр мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 1, 3), макси-

мумы которой расположены уже при 0.21 и 0.28 эВ. В «золотой» фазе моносulfида самария, максимум ϵ_2 в данном спектральном диапазоне приписывался $f-d$ (или $d-f$) переходам в пределах расщепленной корреляционной щели (или псевдощели) зоны проводимости [6].

С переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, вероятно, связаны структуры 1.6 и 3.5 эВ в спектре отражения. Интер-

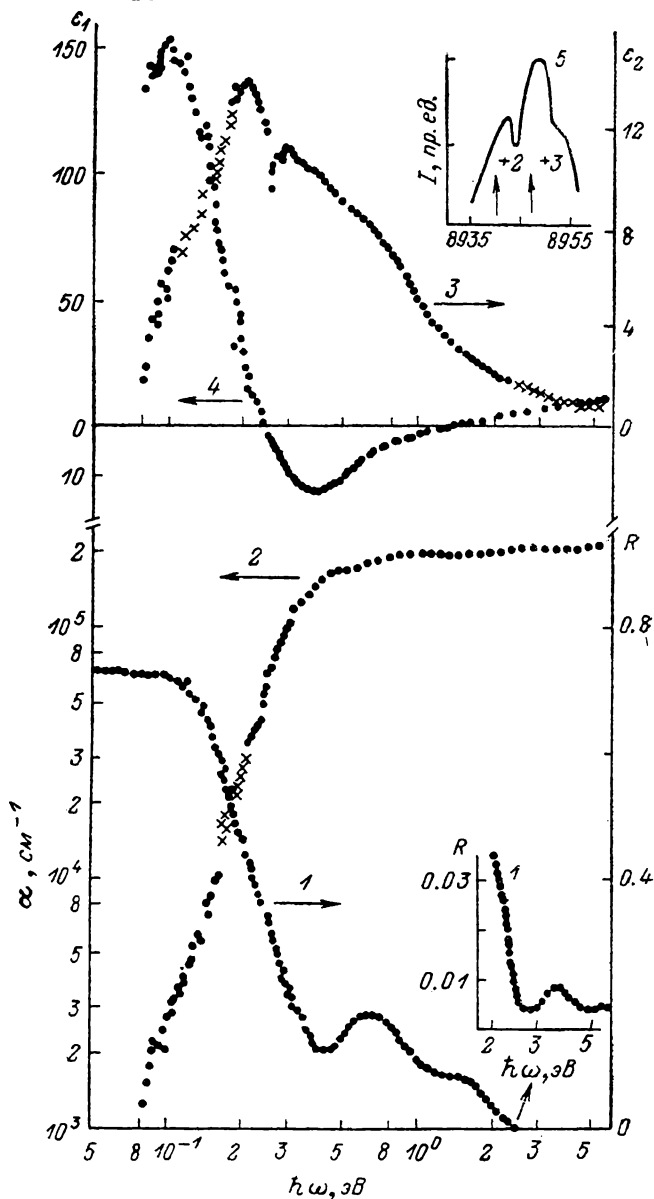


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения (1), поглощения (2), мнимой (3) и действительной (4) частей диэлектрической проницаемости пленок YbSb_2 ; 5 — рентгеновский L_{111} -абсорбционный спектр.

вал между этими максимумами довольно хорошо согласуется с расщеплением кристаллическим полем $5d$ конечного состояния (на t_{2g} и e_g).

В спектре действительной части диэлектрической проницаемости наблюдается двухкратное пересечение нуля зависимостью $\epsilon_1(\omega)$, причем с положительным наклоном при 1.705 эВ и отрицательным при 0.251 эВ. Первое пересечение нуля связано с плазменными колебаниями носителей заряда, а второе, соответствующая по энергии максимуму ϵ_2 , должно быть

обусловлено $f-d$ -переходами (аналогичная картина имеет место и в SmS [6]).

О гибридизации $f-d$ -состояний, промежуточной валентности иона иттербия в пленках YbSb_2 свидетельствуют результаты измерения рентгеновских L_{III} спектров. Типичная спектральная зависимость интенсивности поглощения рентгеновского излучения показана на рис. 1, 5. Расчеты дают валентность $+2.2$ — $+2.5$ для иона Yb в свежеприготовленных пленках. Длительное пребывание на воздухе приводит к постепенному окислению и некоторому увеличению валентности.

Так же как и в пленках SmSb [3], в процессах переноса в YbSb_2 участвуют и электроны, и дырки. Это следует и из холловских данных (рис. 2), и по результатам измерения термоэдс. Величины электросопротивления (10^{-4} Ом·см), постоянной Холла (10^{-4} — 10^{-5} см³/Кул), холловской под-

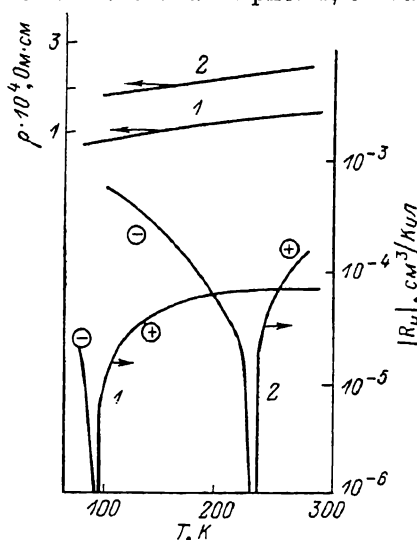


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления и постоянной Холла для двух пленок YbSb_2 с различным валентным состоянием иона Yb ($\nu_2 > \nu_1$).

вижности (~ 1 см²/В·с) характерны для соединений с промежуточной валентностью РЗ иона [7]. Температура изменения знака R_H и коэффициента Зеебека зависит от валентности (отклонения от стехиометрии) и, видимо, количества неконтролируемых примесей в пленке.

Авторы благодарны И. А. Смирнову за постоянный интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кост М. Е., Шилов А. Л., Михеева В. И., Успенская С. И., Новокишинов В. И., Миронов К. Е., Абдусалымова М. Н., Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М., Сейфер Г. Б. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.; Наука, 1983. 272 с.
- [2] Jayaraman A., Maines R. G., Bucher E. Sol. St. Commun., 1978, vol. 27, N 7, p. 709—711.
- [3] Глурджидзе Л. Н., Дадиани Т. О., Джабуа З. У., Докадзе Э. В., Тактакишвили М. С., Санадзе В. В. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2860—2862.
- [4] Абдусалымова М. Н. ЖВХО, 1981, т. 26, № 6, с. 673—678.
- [5] Дадиани Т. О., Джабуа З. У., Докадзе Э. В., Глурджидзе Л. Н., Санадзе В. В. Сообщения АН ГССР, 1987, т. 126, № 2, с. 357—359.
- [6] Travaglini G., Wachter P. Phys. Rev., 1984, vol. 30, N 10, p. 5877—5883.
- [7] Виноградов А. А., Каминский В. В., Смирнов И. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 4, с. 1121—1123.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина
Тбилиси

Поступило в Редакцию
5 августа 1987 г.