

- [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.

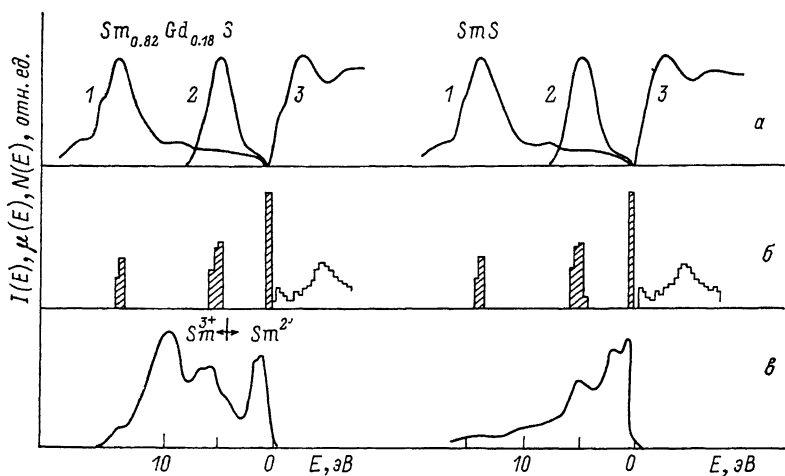
Исследуемые образцы были синтезированы в ЛФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе [5].

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

в  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$  является проведенный нами анализ тонкой структуры рентгеновских спектров аниона (серы).

В формировании этих спектров основной вклад вносят не многоэлектронные эффекты в отдельных возбужденных атомах, а функция плотности заполненных  $s^-$  ( $L$ -спектры),  $p^-$  ( $K$ -спектры) и свободных  $p^-$  ( $K$ -ВТРСРСП)<sup>1</sup> состояний серы, так как эффекты межэлектронных корреляций в атомах серы относительно малы по сравнению с взаимодействием электронов и потенциала кристаллической решетки. При этом существование межатомной гибридизации состояний, приводящей в некоторых случаях к смешиванию  $4f$ -состояний атомов редкоземельных элементов с  $p$ -состояниями аниона (серы) [9], позволило нам определить распределение не только состояний серы, но и  $f$ -состояний самария (такое смешивание состояний — причина появления наплыва  $A$  на  $S$   $K$ -спектре).



Результаты исследования  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$ .

$a$  — рентгеновская эмиссионная  $L$ -полоса серы (1), рентгеновская флуоресцентная  $K$ -полоса серы (2) и  $K$ -ВТРСРСП серы (3);  $б$  — полная плотность заполненных (заштриховано) и свободных состояний (ККР результаты);  $в$  — рентгеновская фотоэмиссия [7]. Нуль энергетической шкалы соответствует уровню Ферми.

Данные зонного расчета полностью подтвердили полученный из рентгеноспектральных данных характер поведения электронной подсистемы  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$  при фазовом переходе. А именно: вершина валентной зоны, образованная  $f$ -состояниями самария, гибридизованными с  $p$ -состояниями серы, при уменьшении параметра кристаллической решетки (с уменьшением  $x$ ) сближается с дном зоны проводимости, образованным  $d$ -состояниями самария, гибридизованными с  $p$ -состояниями серы. Остальные состояния практически не изменяют своего положения относительно уровня Ферми. Описанное «захлопывание» энергетической щели между зоной проводимости и валентной зоной при увеличении концентрации гадолиния видно на исправленных спектрах серы (разрыв между спектрами уменьшается с 0.4 эВ до нуля).

Наши результаты позволяют также численно оценить для системы  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$  гибридизационные параметры, которые используются в моделях смешанной валентности, как это впервые было сделано для  $\text{SmS}$  и  $\text{SmB}_6$  в [11].

#### Список литературы

- [1] Смирнов И. А., Осютский В. С. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 241—281.
- [2] Кижоян К. А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 3. С. 1000—1016.
- [3] Гусатинский А. Н., Солдатов А. В., Смирнов И. А., Михайлова С. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3188—3190.

<sup>1</sup> Согласно дипольным правилам отбора [10].

- [4] Bianconi A., Marcelli A., Davoli I., Stizza S., Compagna M. // Solid State Commun. 1984. V. 49. № 5. P. 409—415.
- [5] Голубков А. В., Сергеева В. М. Химия и физика редкоземельных полупроводников. Свердловск, 1977. С. 28—35.
- [6] Солдатов А. В., Гусатинский А. Н., Альперович Г. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3423—3425.
- [7] Фарберович О. В. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 11. С. 3434—3440.
- [8] Freeouf J., Eastman E., Grobman W. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. N 3. P. 161—164.
- [9] Soldatov A. V., Gusatinskii A. N. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 125. N 2. P. K129—K132.
- [10] Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., 1957. 433 с.
- [11] Просандеев С. А., Солдатов А. В., Падерно Ю. Б., Коновалова Е. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 293—295.

Ростовский государственный университет  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
18 марта 1991 г.

УДК 537.226

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

## АНИЗОТРОПИЯ ЭФФЕКТА ПОДАВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА ОДНООСНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ В КРИСТАЛЛАХ СО МНОЖЕСТВОМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

*В. В. Гладкий, С. Н. Каллаев*

В [1] сообщалось о полном исчезновении сегнетоэлектричества в некоторых кристаллах со множеством фазовых переходов при одноосном сжатии вдоль одной из двух кристаллографических осей в ( $Y$ ), с ( $Z$ ), перпендикулярных оси  $a$  ( $X$ ) спонтанной поляризации. Существенно, что близкие по величине критические напряжения  $(\sigma_{yy})_{кр}$ ,  $(\sigma_{zz})_{кр}$ , полностью подавляющие полярную фазу, в 30—40 раз меньше критического гидростатического давления  $p_{кр} = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})_{кр}$  [2]. Следовательно, результат одновременного воздействия трех компонент тензора напряжения  $\sigma_{ij}$  на кристалл не является аддитивным, т. е. эффект подавления сегнетоэлектричества существенно нелинеен. Причем нелинейность должна проявляться, в частности, в том, что влияние одной компоненты напряжения (например,  $\sigma_{zz}$ ) на полярную фазу значительно уменьшается при одновременном включении другой «активной» компоненты ( $\sigma_{yy}$ ) [1].

В настоящей работе в результате исследования анизотропии эффекта подавления сегнетоэлектричества показано, что одновременное воздействие двух компонент одноосных напряжений  $\sigma_{yy}$  и  $\sigma_{zz}$  действительно приводит к существенному уменьшению эффекта.

Объект исследования — кристалл  $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4(TMA-CoCl_4)$ , в котором полярная фаза находится в интервале 5.5—9 °С. Образцы кристалла имели форму прямоугольных параллелепипедов размером  $3 \times 3 \times 5$  мм, длинные ребра которых составляли углы  $\alpha = 0, 20, 45$  и  $90^\circ$  с кристаллографической осью  $Y$  ( $b$ ) (см. рисунок). Спонтанная поляризация  $P_s$  измерялась стандартным методом по петлям диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации  $P_x$  от электрического поля  $E_x$  на частоте 50 Гц. Одна из параллельных граней образца, покрытых серебряными электродами, на рисунке зачернена. Одноосное давление  $\sigma$  передавалось вдоль длинного ребра (ось  $Y'$ ). Это давление эквивалентно одновремен-