

- [3] Schweiger A. J. Magn. Reson., 1983, vol. 51, N 3, p. 286—300.
 [4] Sinclair G. R., Pilbrow J. R., Hutton D. R., Troup G. J. J. Magn. Reson., 1984, vol. 57, N 2, p. 228—238.
 [5] Алексеев В. Ф., Белоногов А. М., Богачев Ю. В. и др. В кн.: Магнитный резонанс при изучении природных образований. Л.: Недра, 1987.
 [6] Islam T., Miyagawa I. J. Magn. Reson., 1983, vol. 51, N 3, p. 383—399.
 [7] Алексеев В. Ф., Гайфуллин М. Б., Сизова Е. А., Тихонов А. Б. ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 2169—2171.
 [8] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединенных элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.

Ленинградский
 электротехнический институт
 им. В. И. Ульянова (Ленина)
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 25 ноября 1987 г.

УДК 537.32 : 546.28.65.7.56

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

ФЕРМИЕВСКИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА CeNi_x С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ ЦЕРИЯ

М. Д. Котерлин, О. И. Бабич, Б. С. Морозовский, М. В. Коньк,
 Р. В. Луцке

К настоящему времени механизм образования состояний с промежуточной валентностью (СПВ) редкоземельных элементов изучен недостаточно [1]. Пока неизвестна природа основного состояния, роль спиновых и зарядовых флуктуаций в формировании энергетического спектра СПВ. В случае соединений Ce остается неясным, является ли особенность плотности состояний $g_f(E)$ вблизи уровня Ферми E_F «чистой» f -зоной или это результат межэлектронных корреляций.

Резкая структура $g_f(E)$ легко обнаруживается измерением кинетических свойств, особенно термоэдс (α). В металлических системах с СПВ Ce α обычно велика и имеет максимум ($T_{\alpha\text{max}} \approx 10^2 - 10^3$ К), качественно характеризующий основные параметры $g_f(E)$ (ширину (Γ) и положение пика ($E_F - E_f$)) [2].

С целью изучения природы $g_f(E)$ в данном сообщении приведены результаты исследования влияния замещений Ce и Ni (в пределах растворимости) элементами $M = \text{La, Al, Ga, Si}$ и Ge на электросопротивление (ρ) и термоэдс соединений CeNi_2 и CeNi_5 с различной степенью смешивания f -состояний Ce с зонными ($\nu_{\text{Ce}} \approx 3.08$ (CeNi_2), 3.4 (CeNi_5) [3]). Частичное замещение Ni элементами большей валентности ($\nu_M > \nu_{\text{Ni}}$) позволяет проследить за влиянием на параметры $g_f(E)$ высокоэнергетического сдвига E_F в кристалле.

Подготовка образцов и методика измерений аналогичны описанным в [2].

На рис. 1 приведены температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ твердых растворов замещения на основе CeNi_2 . Замещение Ce на La приводит к сдвигу $T_{\alpha\text{max}}$ в область температур ~ 80 К. Причем чувствительность $T_{\alpha\text{max}}$ к составу (для $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ $dT_{\alpha\text{max}}/dx \approx -15$ К/ат. % ($0 < x \leq 0.4$) и ~ 0 К/ат. % ($x > 0.4$)) заметно уменьшается при $x > 0.4$. Обычно это связано с переходом Ce в кондовское состояние (КС) [4], что и было обнаружено для $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ по данным $\rho(T)$ [5]. Аналогичное замещение Ce \rightarrow La в CeNi_5 существенно не сказывается на $T_{\alpha\text{max}}$, характеризующей СПВ Ce [2]. Согласно [6], для $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$ кондовские участки $\rho(T)$ не по-

являются в широкой области составов $0 < x \leq 0.9$. Оценки по периодам решетки увеличения объема первой координационной сферы (ПКС) Се при замещении Се \rightarrow La в $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ и $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$ для $x=0.4$ составляют соответственно $\Delta v \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^3$ и $\sim 10^{-4} \text{ \AA}^3$. Как видно, валентность Се, а также особенность плотности состояний $g_f(E)$ в CeNi_5 более устойчивы по отношению к Δv , чем в CeNi_2 . Высокая чувствительность $g_f(E)$ к составу наблюдается в случае замещения Ni элементами бóльшей валентности. При содержании ~ 3.5 ат. % Al в CeNi_2 низкотемпературный сдвиг $T_{\alpha\text{max}}$ составляет ~ 150 К (рис. 1). Характерно, что сдвиг $T_{\alpha\text{max}}$ сопровождается ростом α_{max} ($x \leq 0.05$) с последующим спадом при $x > 0.05$.

Измерение зависимости $\rho(T)$ для $\text{Ce}(\text{Al}_x\text{Ni}_{1-x})_2$ обнаруживает поведение, типичное для систем с СПВ Се. Ферми-жидкостный участок $\rho(T)$ ($\rho - \rho_0 = AT^2$) в области $T \leq 40$ К с $A \approx 6 \cdot 10^{-2}$ мкОм·см·К $^{-2}$ ($x=0.05$) и

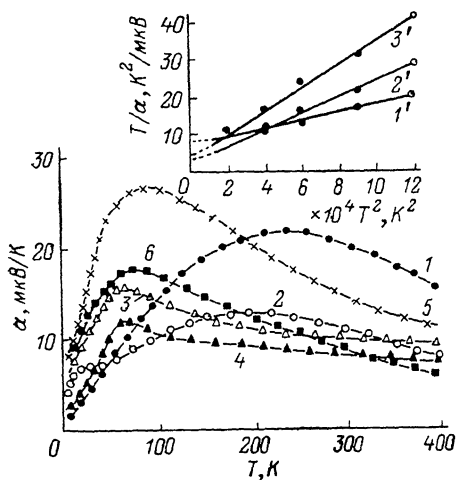


Рис. 1. Температурные зависимости термоэдс (α) твердых растворов $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ ($x=0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.5 (4)) и $\text{Ce}(\text{Al}_x\text{Ni}_{1-x})_2$ ($x=0.05$ (5), 0.1 (6)).

На вставке приведены зависимости T/α от T^2 для CeNi_2 (1') и $\text{Ce}(\text{Al}_x\text{Ni}_{1-x})_2$ ($x=0.05$ (2'), 0.1 (3')).

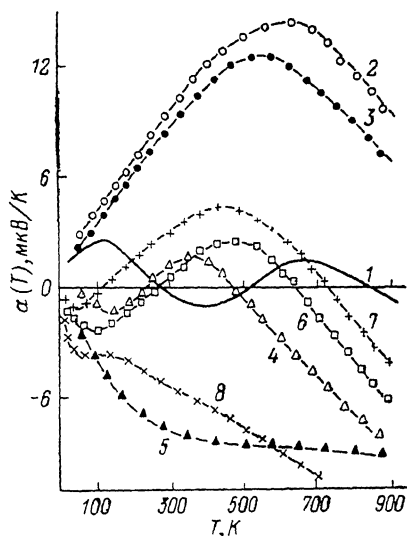


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс (α) твердых растворов $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ для $\text{M}=\text{Ge}$ ($x=0$ (1), 0.06 (2), 0.07 (3), 0.10 (4), 0.12 (5)) и Al ($x=0.08$ (6), 0.14 (7), 0.20 (8)).

$\sim 10^{-2}$ мкОм·см·К $^{-2}$ ($x=0.1$) свидетельствует об отсутствии перехода Се в КС. Увеличение объема ПКС при $x=0.1$ составляет $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^3$, что значительно меньше Δv в случае $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ с переходом в КС. Вследствие неравенства $v_{\text{Al}} > v_{\text{Ni}}$ уменьшение $T_{\alpha\text{max}}$ в $\text{Ce}(\text{Al}_x\text{Ni}_{1-x})_2$ с ростом x следует связывать с высокоэнергетическим сдвигом уровня Ферми (ΔE_F). Оценку ΔE_F для состава $x \approx 0.1$ можно выполнить на основании данных по теплоемкости LaNi_2 ($\gamma \approx 12.5$ мДж·мол $^{-1}$ ·К $^{-2}$ [7]). Предполагая $v_{\text{Al}} - v_{\text{Ni}} \approx 0.3$ и $N(E) \sim \text{const}$ в области возможных изменений E_F , в приближении жесткой полосы $\Delta E_F \approx 4 \cdot 10^{-2}$ эВ. За особенностями поведения при этом параметров $g_f(E)$ можно проследить на основании $\alpha(T)$. Линейность зависимости T/α от T^2 (см. вставку на рис. 1) указывает на применимость двухзонной модели [2] при анализе $\alpha(T)$. Оценки параметров $g_f(E)$ по [2] дают: $\Gamma \approx 4 \cdot 10^{-2}$ эВ ($x=0$), $1 \cdot 10^{-2}$ эВ ($x=0.05$), $1 \cdot 10^{-2}$ эВ ($x=0.1$) и $E_F - E_f \approx 5 \cdot 10^{-3}$ эВ ($x=0$), $2 \cdot 10^{-3}$ эВ ($x=0.05$), $1.4 \cdot 10^{-3}$ эВ ($x=0.1$). Как видно, рост энергии E_F вызывает уменьшение $E_F - E_f$ при некоторой устойчивости Γ . Кроме того, уменьшение $E_F - E_f$ не соответствует сдвигу уровня Ферми ΔE_F .

На рис. 2 приведены результаты измерений α сплавов $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$, с $\text{M}=\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и Ge ($0 \leq x \leq 0.12$). По данным [2, 8], высокотемпературный пик термоэдс в CeNi_5 ($T_{\alpha_{\max 2}} \approx 650$ К) вызван фермиевскими возбуждениями $g_f(E)$, связанными с Ce. Замещение Ni приводит к сдвигу $T_{\alpha_{\max 2}}$ в область низких температур и росту α_{\max} с последующим быстрым спадом при $x > 0.14$ (Al), 0.06 (Ge). Подобное поведение наблюдается при замещении Ni на Ge и Si. Обнаружено, что скорость сдвига α_{\max} и его полное размытие при $T \approx 200$ К зависят от v_M (различие в размерах изовалентных элементов не сказывается) (рис. 3). В области составов $x < 0.1$ для всех сплавов $dT_{\alpha_{\max}}/dx \approx -10$ К/ат. % зависимость от v_M видна при $x \geq 0.1$ ($dT_{\alpha_{\max}}/dx \approx -20$ К/ат. % (Al, Ga), $4 \cdot 10^2$ К/ат. % (Si, Ge)). Вклад $g_f(E)$ в α уже не проявляется при составах $x > 0.1$ (Si, Ge) и 0.2 (Al, Ga). Аналогичное замещение Ni на Cu [8] приводит к росту $\alpha_{\max 2}$ при уменьше-

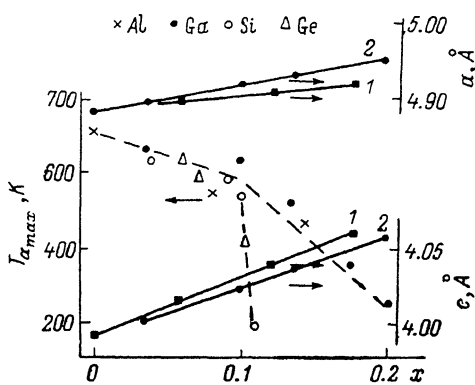


Рис. 3. Зависимости от состава (x) для $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ температурного положения экстремума термоэдс $T_{\alpha_{\max 2}}$ ($\text{M}=\text{Al}$, Ga, Si, Ge) и периодов решетки a , c ($\text{M}=\text{Ge}$ (1), Ga (2)).

нии $T_{\alpha_{\max 2}}$ и отражает переход Ce в КС с $v_{\text{Ce}} \approx +3.0$. Однако определенная по дифрактограммам линейная зависимость периодов решетки в $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ (рис. 3) указывает на отсутствие заметного изменения v_{Ce} с x . Согласно [2], необычное поведение в $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ можно объяснить уменьшением $E_F - E_f$ и Γ с ростом x при относительно устойчивом валентном состоянии Ce. Используя данные по магнитной восприимчивости сплавов $\text{La}(\text{Ga}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ [2], оценки ΔE_F в приближении жесткой полосы для состава $x \approx 0.2$ дают ~ 0.1 эВ. В сплавах с $\text{M}=\text{Si}$ и Ge ($v_M - v_{\text{Ni}} \approx 1.3$) аналогичное смещение уровня E_F достигается при $x=0.1$. Как видно, значение $\Delta E_F \approx 0.1$ эВ характерно для критических составов, термоэдс которых не обнаруживает вклада Ce. Следовательно, можно считать, что уровень E_F по мере замещения Ni надвигается на пик $g_f(E)$ и $\alpha_{\max} \rightarrow 0$ ввиду $E_F - E_f \rightarrow 0$.

Обнаруженные изменения кинетических свойств сплавов при устойчивом СПВ Ce ($v_{\text{Ce}} \sim \text{const}$) указывают на возможную корреляционную природу пика $g_f(E)$. Относительная устойчивость v_{Ce} по отношению к изменениям зонных характеристик энергетического спектра (E_F , $N(E_F)$) и чувствительность к объему ПКС свидетельствуют об определяющей роли локальных межэлектронных корреляций в формировании СПВ Ce.

Л и т е р а т у р а

- [1] Хомский Д. И. Спектроскопия кристаллов / Под ред. А. А. Каплянского. Л.: Наука, 1985, с. 118—149.
- [2] Котерлин М. Д., Бабич О. И., Луция Р. В., Неможжленко В. В., Николаев Л. И., Ющенко А. В. Ин-т металлофизики АН УССР, Препр., 1986, № 11. 24 с.
- [3] Советнов А. Е., Шабуров В. А., Маркова И. А., Савицкий Е. М., Чистяков О. Д., Шкатова Т. М. ФТТ, 1981, т. 23, № 9, с. 2827—2830.
- [4] Teter J., Freitag R., Maury A., Crow J. E., Mihalisin T. J. Appl. Phys., 1982, vol. 53, N 11, p. 7910—7912.
- [5] Sakurai J., Tagawa Y., Komura Y. JMMM, 1985, vol. 52, N 1—4, p. 205—207.
- [6] Cabus S., Gloos K., Gottwick J., Horn S., Kübler J., Steglich F., Parks R. D. Sol. St. Commun., 1984, vol. 51, N 11, p. 909—912.

- [7] Wallace W. E. Rare Earth Intermetallics. N. Y. — London: Acad. Press., 1973. 266 p.
[8] Луцис Р. В., Котерлин М. Д., Бабич О. И., Бодак О. И. ФТТ, 1984, т. 26, № 4, с. 1182—1184.

Львовский госуниверситет
им. Ив. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
15 июля 1987 г.
В окончательной редакции
27 ноября 1987 г.

УДК 535.343.2

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ, ВЫЗВАННАЯ ИЗМЕНЕНИЯМИ ТЕМПЕРАТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ CdSe

А. Е. Чередниченко, А. С. Батырев, И. П. Калмыкова

Особенности спектров фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов свидетельствуют о возможности приповерхностной локализации экситонов флуктуациями хаотического потенциала [1]. В спектрах низкотемпературной ФЛ некоторых кристаллов CdSe в области температур $T < 20$ К наблюдается широкая поверхностно-чувствительная полоса, обусловленная излучением экситонов, локализованных флуктуациями приповерхностного потенциала (заряда) [2]. Вместе с тем флуктуации потенциала, в том числе в объеме полупроводника, могут возникать, например, в результате термической ионизации центров (дефектов, примесей). Возможно ли возникновение локализованных состояний в этом случае?

Для исследования такой возможности в настоящей работе изучены спектры ФЛ монокристаллов CdSe в широком интервале температур. Для исследований были отобраны образцы, в спектрах которых при $T < 20$ К были обнаружены полосы излучения, обусловленные экситонами, локализованными на флуктуациях приповерхностного потенциала (заряда) [2].

На рис. 1 приведены типичные для исследованной партии образцов спектры ФЛ в интервале температур 26—40 К (а) и 40—55 К (б). В спектре проявляются линии излучения свободных экситонов A_{n-1} , связанных на нейтральном доноре экситонов I_2 , а также полоса фоновое повторения A_{n-1} ($f=1$).¹ По мере увеличения температуры наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ; характерно, что структура излучения I_2 оказывается более устойчива к температуре, чем A_{n-1} . Отмечается также значительное уширение I_2 (кривая 4). Нагрев образца от 26 до 40 К приводит к формированию новой структуры в спектрах ФЛ, проявляющейся на коротковолновом спаде полосы фоновое повторения. При $T=38$ К (кривая 3) эта структура проявляется в виде полосы, обозначенной нами X_T , с максимумом при $\lambda \approx 6850$ Å. Уже при незначительном повышении температуры до 40 К максимум полосы первоначально смещается в длинноволновую область и уменьшается по интенсивности (сравни кривые 3 и 4). Однако при дальнейшем повышении температуры на фоне общего уменьшения интенсивности экситонного излучения в интервале 43—48 К наблюдается аномалия (рис. 1, б). Как видно из рисунка, в этом температурном интервале интенсивность полосы X_T увеличивается, причем ее максимум смещается в коротковолновую область спектра. Аномаль-

¹ В спектральном интервале между A_{n-1} и I_2 можно также наблюдать линию излучения приповерхностного экситона I_s [1].