

УДК 537.228.535.328

©1994

ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ТУЛИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ $TmSb_{1-x}Te_x$

*М.Н.Абдусалямова, П.А.Алексеев, Е.С.Клементьев,
Е.В.Нефедова, В.И.Нижанковский*

Х Проведены измерения концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки, электропроводности, магнитной восприимчивости для серии образцов $TmSb_{1-x}Te_x$. Показано, что наряду с концентрационным переходом металл-полупроводник в системе реализуется переход $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{2+}$ в полупроводниковой фазе. Из измерений магнитной восприимчивости следует, что при этом существует область концентраций x , соответствующая промежуточно-валентному состоянию иона тулия.

Тулий, электронная конфигурация $4f$ -оболочки которого близка к заполненной и неустойчива, может, вступая в соединения с другими элементами, находиться в состояниях Tm^{2+} ($4f^{13}$) и Tm^{3+} ($4f^{12}$). В ряде случаев реализуется состояние с промежуточной валентностью (ПВ) ионов Tm, соответствующее смешанной электронной конфигурации. В отличие от ПВ-соединений с Ce, Sm, Eu, Yb, где одна из двух возможных конфигураций немагнитная ($J = 0$), в соединениях с Tm оба смешивающихся состояния магнитные ($J \neq 0$).

Широко известно соединение тулия TmSe, которое обладает нестабильной валентностью (средняя валентность $V_{Tm} = 2.75$ для TmSe при нормальных условиях. Изменение валентности Tm может осуществляться путем изменения стехиометрии состава, «химического» (за счет замещения ионов Se другими ионами) или гидростатического сжатия [1-5]. Известны результаты исследований свойств систем $TmSe_{1-x}Te_x$, Tm_xSe , где валентность Tm является функцией от x [3]. Характерные особенности этих систем: 1) изменение валентности при переходе металл-полупроводник; 2) характер отклонений от закона Кюри-Вейса в температурной зависимости восприимчивости при понижении температуры (происходит увеличение магнитного момента в ПВ-состоянии при $T < 35$ K) отличается от обычно наблюдаемого в ПВ-соединениях [2,6]. Кроме того, в соединении TmSe наблюдается антиферромагнитный фазовый переход при $T_N \approx 3$ K. Исследования эффектов кристаллического электрического поля (КЭП) с помощью рассеяния нейтронов для Tm_xSe [7] показывают, что в этом соединении Tm близок к валентно-нестабильному состоянию при $x \approx 1.0$.

В полупроводниковом соединении TmTe (энергия запрещенной зоны 0.3 эВ) [8] ион тулия имеет стабильную целочисленную валент-

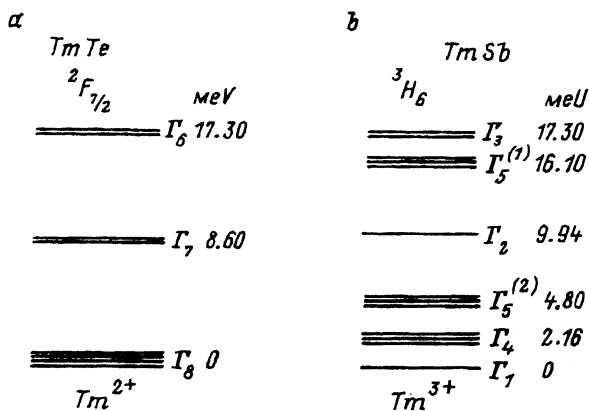


Рис. 1. Схема расщепления в КЭП основного мультиплета Tm^{2+} в $TmTe$ [8] (a) и Tm^{3+} в $TmSb$ [10] (b).

ность Tm^{2+} . По данным неупругого магнитного рассеяния нейтронов (НМРН) [7], основной мультиплет Tm^{2+} расщепляется КЭП на два дублета Γ_6 и Γ_7 и квартет Γ_8 (Γ_8 — основное состояние) (рис. 1, a). Наличие двух хорошо различимых переходов ($\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ и $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$) указывает на стабильную электронную конфигурацию. Одновременно с этим в энергетическом спектре $TmTe$ присутствует интенсивное квазиупругое рассеяние (шириной 1.2 мэВ при 10 К), которое характерно для проявлений состояния, близкого к валентной неустойчивости.

Таким образом, можно предположить, что внешнее воздействие на это соединение, например замещение ионов Te ионами меньшего радиуса и одинаковой валентности (как реализовано в случае $Tm(Se)Te$: радиус иона Te^{2-} — 0.211 нм, радиус иона Se^{2-} — 0.194 нм [9]) или ионами другой валентности, но с тем же радиусом способно инициировать ПВ-состояние ионов Tm . В частности, можно попытаться реализовать такое состояние при замещении двухвалентных ионов Te трехвалентными ионами Sb (Te^{2-} — 0.211 нм, Sb^{3-} — 0.208 нм [9]).

В отличие от соединения $TmTe$ в металлическом соединении $TmSb$ [10] ион тулия трехвалентен. Из исследований НМРН следует, что мультиплет основного состояния 3H_6 иона Tm^{3+} расщепляется КЭП на шесть уровней Γ_1 , Γ_4 , $\Gamma_5^{(2)}$, Γ_2 , $\Gamma_5^{(1)}$, Γ_3 [11] (рис. 1, b).

Двойные соединения $TmTe$ и $TmSb$ имеют одинаковую кристаллическую решетку типа $NaCl$ и могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов.

В данной работе представлены результаты изучения влияния замещения ионов Te ионами Sb в соединении $TmSb_{1-x}Te_x$ на параметр кристаллической решетки, электропроводность и магнитную восприимчивость, которые анализируются с точки зрения валентного состояния иона Tm .

1. Образцы и эксперимент

Образцы $TmSb_{1-x}Te_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1.0$) были получены методом низкотемпературного синтеза из исходных элементов при 450–500° С. Фазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Для $TmTe$ и некоторых сплавов промежуточных составов наблюдались рефлексы от посторонних фаз, опреде-

ленные как Tm_2O_3 , Te_2O_5 и Tm_2Te_3 . Для образцов $TmSb$ и $TmSb_{0.1}Te_{0.9}$ посторонних фаз обнаружено не было.

Измерения параметра решетки $a(x)$ соединений $TmSb_{1-x}Te_x$ проводились рентгеновским методом на порошковых образцах при комнатной температуре по совокупности брэгговских рефлексов в диапазоне углов $2\theta = 70 \div 140^\circ$.

Измерения магнитной восприимчивости выполнены в интервале температур $T = 4.2 \div 300$ К для образцов $TmSb$ и $TmSb_{0.1}Te_{0.9}$. Измерения электропроводности соединений $TmSb_{1-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 1$) при $T = 10, 100, 200$ К выполнены стандартным четырехконтактным методом.

2. Результаты и обсуждение

Результаты измерений параметра решетки $a(x)$ для соединений $TmSb_{1-x}Te_x$ представлены на рис. 2. Видно достаточно резкое изменение параметра решетки исследуемых соединений вблизи $x = 0.85$, которое соответствует изменению объема элементарной ячейки $\Delta V/V \approx 15\%$. Линиями показаны гипотетические зависимости $a(x)$, соответствующие неизменной валентности Tm в отсутствие перехода металл-полупроводник.

Зависимость электропроводности от концентрации x представлена на рис. 3. В области концентраций $x < 0.4$ величина электропроводности характерна для металлических соединений. Вблизи $x \approx 0.4$ наблюдается резкое уменьшение электропроводности до значений, меньших $\approx 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует полупроводниковым соединениям. Температурный ход электропроводности при $x = 0.5$ сохраняет металлический характер, при $0.6 \leq x \leq 0.8$ соответствует переходной области, а при $x \approx 0.9$ устанавливается полностью полупроводниковый тип проводимости. Таким образом, область перехода металл-полупроводник соответствует концентрациям x , меньшим, чем концентрация, при которой наблюдается скачкообразное изменение параметра решетки, т.е. можно утверждать, что это изменение параметра решетки при $x \approx 0.85$ не является следствием перехода металл-полупроводник и связано с другой причиной.

Результаты магнитных измерений представлены на рис. 4. Для двойного соединения $TmSb$ магнитная восприимчивость вплоть до низких температур подчиняется закону Кюри-Вейсса. При низких температурах ($T < 15$ К) наблюдаются отклонение $\chi^{-1}(T)$ от линейного закона и частичное уменьшение величины магнитного момента (рис. 5).

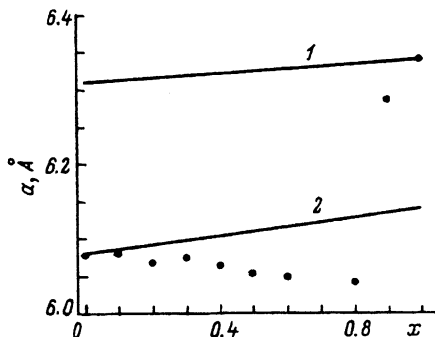


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра решетки $a(x)$ для соединений $TmSb_{1-x}Te_x$.

Линии 1 и 2 гипотетические составы на основе двух- и трехвалентных ионов Tm соответственно.

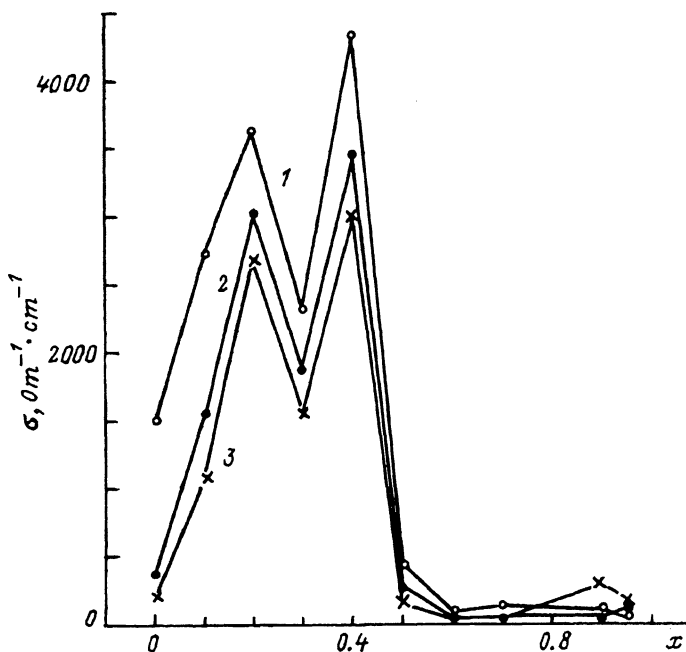


Рис. 3. Зависимость электропроводности от концентрации x для $\text{TmSb}_{1-x}\text{Te}_x$.
 T, K : 1 — 10, 2 — 100, 3 — 200.

Такое температурное поведение магнитной восприимчивости соответствует ВанФлековскому парамагнетизму. Это хорошо описывается эффектами КЭП на основе схемы уровней рис. 1 и согласуется с литературными данными для TmSb [10,11]. Наклон линии $\chi^{-1}(T)$ для высокотемпературной области соответствует величине эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 7.20 \mu_B/\text{атом}$. Из сравнения величин μ_{eff} свободного иона $4.58 \mu_B$ в Tm^{2+} и $7.56 \mu_B$ в Tm^{3+} следует, что полученная величина μ_{eff} свидетельствует о трехвалентности иона Tm в соединении TmSb .

Для $\text{TmSb}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ при температурах выше 30 К магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейса, а эффективный магнитный момент $\mu_{eff} = 5.38 \mu_B/\text{атом}$ (рис. 4). При $T < 30 \text{ K}$ наблюдается отклонение восприимчивости от закона Кюри-Вейса, соответствующее увеличению эффективного магнитного момента (рис. 5).

Наблюдаемое скачкообразное изменение параметра решетки в области $x = 0.8 \div 0.9$ позволяет предположить изменение валентного состояния Tm вблизи фазового перехода металл-полупроводник, но в пределах полупроводниковой фазы, т.е. при $x < 0.9$. Это косвенно подтверждается меньшими, чем у гипотетических металлических аналогов, значениями постоянной решетки для области $0.3 < x < 0.8$. Качественно зависимость параметра решетки от концентрации сходна с полученной в работе [1] для $\text{TmSb}_{1-x}\text{Te}_x$, однако существенным отличием является сдвиг скачка из области $x = 0.2 \div 0.4$ для $\text{Tm}(\text{Se})\text{Te}$ в область $x = 0.8 \div 0.9$ для $\text{Tm}(\text{Sb})\text{Te}$. Возможно, это связано с измене-

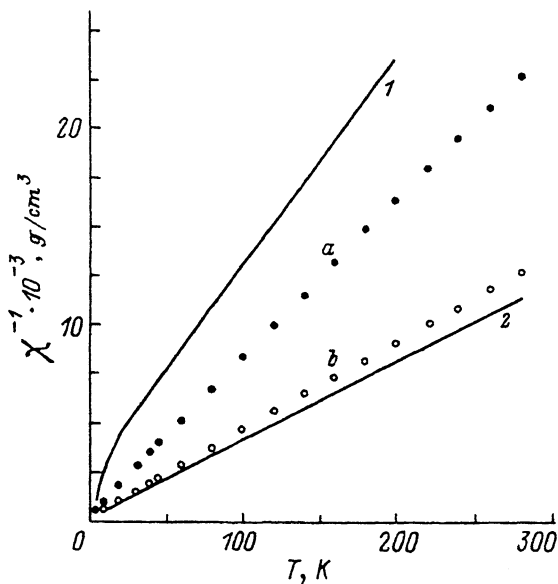


Рис. 4. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры для $\text{TmSb}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ (а) и TmSb (б).

Линии — расчет для Tm^{2+} в TmTe (1) и Tm^{3+} в TmSb (2) с учетом расщепления в КЭП и эффективными высокотемпературными моментами $4.58\mu\text{B}$ и $7.56\mu\text{B}$ соответственно.

нием причин, приводящих к изменению валентности. В первом случае он обусловлен различием в ионных радиусах Se^{2-} и Te^{2-} , во втором случае — в основном различием в валентностях Sb^{3-} и Te^{2-} . Валентность является, по-видимому, более сильным фактором, и изменение в электронной подсистеме стимулирует переход уже при малых концентрациях Sb.

Можно предположить, что в области концентраций, для которой характерно резкое изменение параметра решетки, реализуется состояние

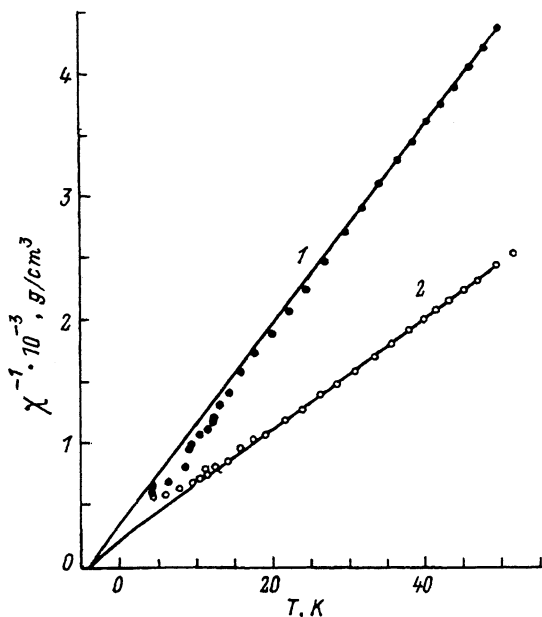


Рис. 5. Область низкотемпературных отклонений в обратной магнитной восприимчивости $\text{TmSb}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ (1) и TmSb (2) от закона Кэри-Вейса с $\mu_{\text{eff}} = 5.38\mu\text{B}$ и $7.2\mu\text{B}$ соответственно.

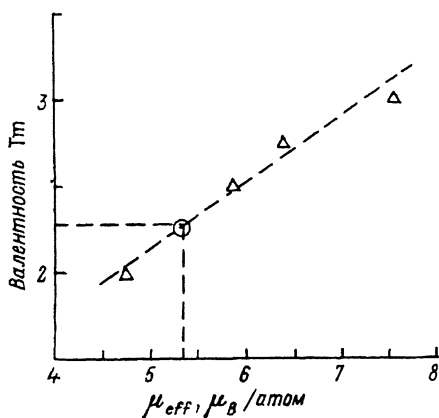


Рис. 6. Взаимосвязь изменения валентности и эффективного магнитного момента Tm по данным [1,3].

Линия проведена на глаз. Кружок соответствует $\mu_{eff}(TmSb_{0.1}Te_{0.9})$.

с ПВ для ионов тулия. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости образца $TmSb_{0.1}Te_{0.9}$ показывает, что она аналогична полученной для промежуточно-валентных соединений Tm_xSe , $TmSe_{1-x}Te_x$, где обнаружено частичное подавление полного момента в высокотемпературной области, а при $T < 35$ К имеется характерный для ПВ-систем на основе Tm низкотемпературный подъем восприимчивости.

Таким образом, температурная зависимость магнитной восприимчивости $TmSb_{0.1}Te_{0.9}$ согласуется с предположением о существовании ПВ-состояния вблизи скачка параметра решетки. Используя данные [1,3], где независимым образом определены μ_{eff} и валентность Tm , можно проследить корреляцию валентности тулия и высокотемпературного эффективного момента $V(\mu_{eff})$. На рис. 6 полученная для $TmSb_{0.1}Te_{0.9}$ величина $\mu_{eff} = 5.38\mu_B/\text{атом}$ соответствует в этом случае средней валентности Tm $V \approx 2.3$.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что электронный фазовый переход в системе $Tm(Sb)Te$ реализуется в области малых концентраций ионов Sb^{3-} , т.е. замещение неизовалентными ионами близкого радиуса является эффективным способом воздействия на валентное состояние тулия. Результаты магнитных измерений подтверждают существование промежуточно-валентного состояния ионов тулия вблизи фазового перехода.

Более детальное исследование этого состояния, в частности получение основных микроскопических параметров, требует проведения спектроскопических экспериментов.

Авторы глубоко признательны В.Г.Орлову за стимулирующие дискуссии и любезно предоставленные результаты расчетов эффектов КЭП, В.Н.Лазукову, И.П.Садикову за постоянный интерес к работе, полезные обсуждения и замечания.

Список литературы

- [1] Kaldis E., Fritzer B. // Prog.Solid State Chem. 1982. V. 14. P. 95-139.
- [2] Battlog B., Ott H.R., Kaldis, Thöni W., Wachter P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 1. P. 247-259.
- [3] Battlog B. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 2. P. 650-663.

- [4] Syassen K., Winzen H., Leger J.M., Oki K., Suryanarayanan R., Bach H. // Phys. C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. P. 3753-3763.
- [5] Ribault M., Flouquet J., Haen P., Lapiere F., Mignot J.M., Holtzberg F. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 15. P. 1295-1298.
- [6] Boppart H. // JMMM. 1985. V. 47-48. P. 436-442.
- [7] Bucher E., Andres K., di Salvo F.J., Maita J.P., Gossard A.C., Cooper A.S., Hull G.W., Jr. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 1. P. 500-513.
- [8] Furrer A., Bührer W., Wachler P. Valence instabilities / Ed. P. Wachter and H. Boppart. North-Holland Publishing Company. 1982. P. 319-323.
- [9] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978. С. 22-23.
- [10] Mullen M.E., Lüthi B., Wang P.S. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 1. P. 186-199.
- [11] Birgeneau R.J., Bucher E., Passel L., Turberfield K.C. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 3. P. 718-725.

Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
19 июля 1993 г.