

537.311.3:546.66

# ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК — МЕТАЛЛ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ (МОНОХАЛЬКОГЕНИДЫ САМАРИЯ)

И. А. Смирнов, В. С. Оскотский

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Редкоземельные полупроводники — новый класс материалов . . .	241
а) Какими специфическими особенностями обладают редкоземельные полупроводники (242). б) Какие группы материалов относятся к редкоземельным полупроводникам (243).	
2. Чем вызван интерес к монохалькогенидам самария . . . . .	244
3. Способы получения металлической модификации $\text{SmX}$ . . . . .	245
4. Монохалькогениды самария . . . . .	247
а) Полупроводниковая модификация (247). б) Фазовый переход полупроводник-металл (250). в) Металлическая модификация. Экспериментальные данные, подтверждающие наличие нецелочисленной валентности иона $\text{Sm}$ (254). 1) Постоянная кристаллической решетки, $\Delta V/V_0 = f(P)$ (254). 2) Магнитная восприимчивость (255). 3) Измерение смещений рентгеновских $K$ -линий (256). 4) Исследование мёсбауэровских спектров (257). 5) Данные по явлениям переноса и электронной составляющей теплоемкости (258).	
5. Твердые растворы на основе $\text{SmS}$ . . . . .	261
а) Фазовые переходы полупроводник — металл и металл — полупроводник (261). б) Металлическая модификация. Экспериментальные данные, подтверждающие наличие нецелочисленной валентности иона $\text{Sm}$ (264). 1) Постоянная кристаллической решетки и $\Delta V/V_0 = f(x)$ (264). 2) Магнитная восприимчивость (264). 3) Измерение смещений рентгеновских $K$ -линий (264). 4) Исследование мёсбауэровских спектров (265). 5) Исследование рентгеновских фотоэмиссионных спектров (265). 6) Исследование механических характеристик (266). 7) Исследование спектров комбинационного рассеяния (266). в) Особенности зонной структуры (266). г) Анализ данных по спектрам отражения и электропроводности (268). д) Данные по теплоемкости $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ (269).	
6. Обзор теорий фазового перехода в $\text{SmS}$ . . . . .	269
7. Заключение . . . . .	274
Цитированная литература . . . . .	274

## 1. ВВЕДЕНИЕ. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ — НОВЫЙ КЛАСС МАТЕРИАЛОВ

В последние годы большой интерес у исследователей вызвал новый класс полупроводников — редкоземельные полупроводники, к которым принадлежат и рассматриваемые в настоящем обзоре монохалькогениды самария. Сразу же отметим, что в данном случае мы имеем дело не с количественным накоплением стандартных объектов для исследований, а с качественно новым классом соединений. Для объяснения многих эффектов, обнаруженных в этих материалах, теоретикам и экспериментаторам пришлось изменить привычную точку зрения, установившуюся в процессе исследования стандартных полупроводников (типа  $\text{Ge}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{A}^3\text{B}^5$  и др.).

а) Какими специфическими особенностями обладают редкоземельные полупроводники

1) В состав редкоземельного полупроводника входит редкоземельный ион, который имеет незаполненную внутреннюю  $4f$ -оболочку. Она постепенно заполняется в ряду от La до Lu (табл. I, второй столбец) <sup>1\*</sup>.

Таблица I

Электронные конфигурации для ионов  $4f$ -элементов

Ион	Электронные конфигурации (Xe) $4f^n$	S	L	J	Основной терм (нижний уровень мультиплет)	Ион	Электронные конфигурации (Xe) $4f^n$	S	L	J	Основной терм (нижний уровень мультиплет)
La <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup>	$4f^0$	0	0	0	$1S_0$	Tb <sup>3+</sup>	$4f^8$	3	3	6	$7F_6$
Ce <sup>3+</sup>	$4f^1$	1/2	3	5/2	$2F_{5/2}$	Dy <sup>3+</sup>	$4f^9$	5/2	5	15/2	$6H_{15/2}$
Pr <sup>3+</sup>	$4f^2$	1	5	4	$3H_4$	Ho <sup>3+</sup>	$4f^{10}$	2	6	8	$5J_8$
Nd <sup>3+</sup>	$4f^3$	3/2	6	9/2	$4J_{9/2}$	Er <sup>3+</sup>	$4f^{11}$	3/2	6	15/2	$4J_{15/2}$
Pm <sup>3+</sup>	$4f^4$	2	6	4	$5J_4$	Tm <sup>3+</sup>	$4f^{12}$	1	5	6	$3H_6$
Sm <sup>3+</sup>	$4f^5$	5/2	5	5/2	$6H_{5/2}$	Yb <sup>3+</sup>	$4f^{13}$	1/2	3	7/2	$2F_{7/2}$
Eu <sup>3+</sup> , Sm <sup>2+</sup>	$4f^6$	3	3	0	$7F_0$	Lu <sup>3+</sup> , Yb <sup>2+</sup>	$4f^{14}$	0	0	0	$1S_0$
Gd <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup>	$4f^7$	7/2	0	7/2	$8S_{7/2}$						

$f$ -уровни находятся глубоко в атоме и заэкранированы от внешних возмущений  $5s^2p^6$ -электронами. При образовании соединения  $f$ -оболочки не перекрываются друг с другом (радиус  $4f$ -оболочки  $\sim 0,3 \text{ \AA}$ , что составляет  $\sim 0,1$  межатомного расстояния), а образуют локализованные уровни с концентрацией  $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . По энергии эти уровни могут попасть в запрещенную зону полупроводника и выступать уже в качестве «примесных уровней». Этот факт является уникальным, так как в стандартных полупроводниках никогда не удастся создать такую огромную концентрацию локальных примесных уровней. Когда  $4f$ -уровни в редкоземельном полупроводнике располагаются по энергии внутри запрещенной зоны, они играют определяющую роль в кинетических явлениях, оптике, становятся ответственными за появление различных фазовых переходов и т. д.

2) Наличие в редкоземельных полупроводниках ионов с незаполненными  $4f$ -оболочками приводит к тому, что спиновые и орбитальные моменты у них некомпенсированы. В таких соединениях можно ожидать появления магнитного упорядочения. Надо, однако, отметить, что наличие незаполненных оболочек является необходимым, но недостаточным условием возникновения магнитного порядка. Поэтому не все редкоземельные полупроводники являются одновременно и магнитными полупроводниками.

3) В конструировании зоны проводимости редкоземельных полупроводников принимают участие  $s$ - и  $d$ -электроны (валентными электронами в редкоземельных металлах являются  $5d^16s^2$ ). При образовании соединений возможно появление узких разрешенных  $d$ -зон. Возможны случаи, когда  $4f$ -уровни оказываются «вытесненными» в  $d$ -зону; тогда в результате  $f$ - $d$  обменного взаимодействия они могут трансформироваться в сверхузкую

<sup>\*</sup>) В табл. I приведены также значения квантовых чисел  $L$ ,  $S$  и  $J$ , характеризующие орбитальный, спиновый и полный моменты количества движения, а также символы нижнего уровня соответствующего терма.

( $\sim 10^{-1} - 10^{-2}$  эв) зону. Наличие узких зон требует разработки новой теории и заставляет отказаться от ряда положений стандартной теории полупроводников (зонной схемы энергетического спектра, положения о слабой межэлектронной корреляции, предположения о применимости кинетического уравнения и т. д. <sup>2)</sup>).

Таким образом, исследования в области редкоземельных полупроводников можно отнести к разряду проблемных.

#### б) Какие группы материалов относятся к редкоземельным полупроводникам

На долю редкоземельных элементов (РЗЭ) (включая иттрий и скандий) приходится более 16% всех известных в настоящее время элементов. Комбинации РЗЭ с другими элементами таблицы Менделеева дают огромное число всевозможных соединений, часть из которых является полупроводниками. Полупроводниковыми свойствами обладает ряд халькогенидов типа  $\text{LnX}$ ,  $\text{Ln}_2\text{X}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{X}_4$  и более сложные комбинации (где  $\text{Ln}$  — РЗЭ,  $\text{X}$  — O, S, Se, Te), некоторые бориды. В принципе пниктиды ( $\text{LnB}$ ,  $\text{B}$  — N, P, As, Sb, Bi) должны относиться к классу узкозонных полупроводников \*). К широкозонным полупроводникам можно отнести галогениды ( $\text{LnC}_3$ ,  $\text{LnC}_2$  и др.,  $\text{C}$  — F, Cl, Br, I), оксихалькогениды ( $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{X}$ ), редкоземельные ортоферриты ( $\text{LnFeO}_3$ ) и ферриты-гранаты ( $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ). Имеется большое количество сложных (тройных, четверных) полупроводниковых соединений с участием РЗЭ и  $3d$ -элементов. Из соединений, которые обладают всеми тремя отмеченными выше особенностями, присущими редкоземельным полупроводникам, лучше всего изучены к настоящему времени монохалькогениды РЗЭ ( $\text{LnX}$ ,  $\text{X}$  — S, Se, Te и O лишь в случае  $\text{EuO}$ ;  $\text{Ln}$  — Sm, Eu, Yb). Все  $\text{LnX}$  кристаллизуются в структуре типа NaCl и в зависимости от валентного состояния редкоземельного иона могут быть либо металлами, либо полупроводниками (металлами, когда РЗ-ион трехвалентен, и полупроводниками, когда он двухвалентен). Так как ионы Sm, Eu, Yb (а в некоторых соединениях и Tm) в стабильном состоянии двухвалентны, то их монохалькогениды являются полупроводниками.

На рис. 1 приведена зависимость периода решетки  $a$   $\text{LnX}$  от порядкового номера РЗЭ <sup>1</sup>. С возрастанием атомного номера трехвалентного РЗЭ наблюдается монотонное уменьшение  $a$  вследствие лантаноидного сжатия катиона. Постоянные решетки монохалькогенидов двухвалентных РЗЭ (Sm, Eu, Yb, Tm) отступают от этой монотонной кривой, образуя резкие максимумы. Наибольшее число исследований в последние годы было посвящено  $\text{EuX}$ .

Монохалькогениды европия относятся к классу магнитных полупроводников и обладают рядом уникальных свойств. В  $\text{EuO}$  наблюдается

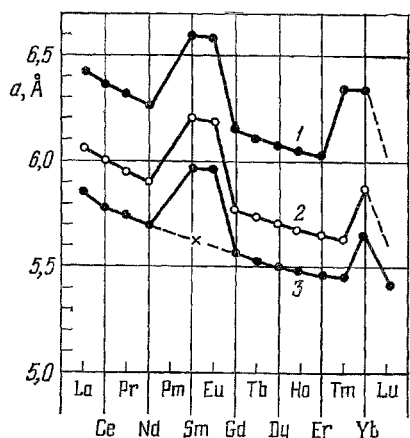


Рис. 1. Зависимость постоянной решетки  $\text{LnTe}$  (1),  $\text{LnSe}$  (2) и  $\text{LnS}$  (3) от порядкового номера РЗЭ <sup>1</sup>.

\*) Из-за сложности синтеза, недостаточной чистоты исходных редкоземельных металлов пока еще не удалось получить образцов  $\text{LnB}$  с полупроводниковыми свойствами.

низкотемпературный (в районе 50 °K) фазовый переход изолятор-металл с изменением электропроводности на 15 порядков, в EuX вблизи точек магнитного упорядочения обнаружено гигантское магнитосопротивление (до  $10^6$ ) и большой по абсолютной величине эффект красного смещения края поглощения. При легировании за счет изменения электрических свойств в EuX происходит сильное изменение магнитных характеристик, кроме того, в них наблюдаются гигантские магнитооптические эффекты. Эти материалы обладают чисто гейзенберговской природой магнетизма и простой кристаллической решеткой, что упрощает проведение теоретических расчетов. Монохалькогенидам европия посвящено уже около двухсот работ. Для первого знакомства с этими соединениями читателям можно рекомендовать обзоры, опубликованные в <sup>1, 3-6</sup>.

Менее исследованы свойства монохалькогенидов иттербия и тулия. Монохалькогенидам самария посвящается настоящий обзор.

## 2. ЧЕМ ВЫЗВАН ИНТЕРЕС К МОНОХАЛЬКОГЕНИДАМ САМАРИИ

В последние пять лет монохалькогениды самария (и особенно SmS) привлекли к себе внимание многочисленных исследователей. Чем же объясняется такой повышенный интерес? На это имеется ряд причин.

1) В полупроводниковой модификации SmX (X — S, Se, Te) впервые в редкоземельных полупроводниках был обнаружен эффект «самолегирования», отмеченный в предыдущем параграфе. В монохалькогенидах самария 4f-уровни лежат вблизи зоны проводимости и выступают в роли донорных примесей <sup>1, 7-14</sup>.

2) Оказалось, что SmS обладает широкой областью гомогенности, в пределах которой его физические свойства могут изменяться от полупроводниковых до полуметаллических <sup>10, 14, 15</sup>.

3) SmX можно отнести к разряду «магнитоэкситонных» полупроводников <sup>16</sup>. В этом классе материалов в основном состоянии  $J = 0$  (см. табл. I), но энергия его перевода в состояние с отличным от нуля  $J$  (например,  $J = 1$ ) мала <sup>17-21</sup>.

4) В 1970 г. Джаяраман с сотрудниками <sup>22</sup> обнаружил в SmS изоструктурный (NaCl — NaCl) фазовый переход первого рода полупроводник-металл, возникающий при гидростатическом сжатии  $P_{кр} = 6,5$  кбар (300 °K). Небольшая абсолютная величина  $P_{кр}$  и сохранение при фазовом переходе типа кристаллической решетки является весьма редким явлением в физике твердого тела.

5) В отличие от SmS, SmTe и SmSe при гидростатическом давлении переходят в металлическую модификацию не скачкообразно, а постепенно. Тип кристаллической структуры при этом сохраняется. Однако «металлизация» наступает при достаточно высоких давлениях (~60 кбар для SmTe и ~50 кбар для SmSe <sup>23</sup>).

6) Оказалось, что металлическая модификация моносulfида самария, полученная при  $P_{кр} \geq 6,5$  кбар (в дальнейшем будем ее называть фазой высокого давления), имеет необычные свойства и абсолютно не похожа на соседние металлы — моносulfиды PЗЭ. Это позволило выделить ее (вместе с рядом других материалов) в отдельный класс металлов, основной отличительной особенностью которых является наличие нецелочисленной валентности у редкоземельного иона.

Необычный характер фазового перехода в SmS при гидростатическом сжатии, возможность появления нецелочисленной валентности у PЗ-иона вызвал лавину теоретических работ <sup>24-30</sup>, в которых были предприняты попытки сконструировать модель фазового перехода и объяснить весьма необычные экспериментальные результаты. В исследование монохалько-

генидов самария включились ведущие советские и зарубежные лаборатории (ФТИ АН СССР, Ленинград, лаборатории фирм IBM и «Bell» в США, Институт физики твердого тела в Цюрихе, Швейцария, и др.). К настоящему времени накоплен очень большой экспериментальный материал. Попытки частичной систематизации его (на различных этапах исследования) были предприняты в работах <sup>23, 62, 75, 81-84</sup>. Общим недостатком этих небольших обзоров является то, что в них рассмотрены либо отдельные эффекты, либо суммированы работы, выполненные только лишь в лаборатории данных авторов.

В настоящем обзоре нас будет интересовать два вопроса:

- 1) фазовый переход полупроводник-металл в  $\text{SmX}$  и
- 2) проблема нецелочисленной валентности иона  $\text{Sm}$  в металлической модификации этих соединений.

Мы будем интересоваться как экспериментом, так и его теоретической интерпретацией. Для этого нам необходимо: а) знать основные параметры и вид зонной структуры в полупроводниковой и металлической модификациях  $\text{SmS}$ ; б) иметь данные, полученные в точке фазового перехода или в непосредственной близости от него и в) экспериментальные результаты, подтверждающие наличие нецелочисленной валентности иона  $\text{Sm}$  в металлической фазе. Исходя из такой схемы, мы и построим наш обзор. В процессе исследования фазового перехода полупроводник-металл в монокристаллах самария было обнаружено, что их металлическую модификацию можно получить не только с помощью гидростатического давления. Поэтому перед обсуждением основного экспериментального материала кратко рассмотрим способы получения металлической модификации  $\text{SmX}$ .

### 3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ $\text{SmX}$

К настоящему времени известен один способ (способ № 1) получения металлической модификации для  $\text{SmTe}$ ,  $\text{SmSe}$  и три (способы №№ 1, 2, 3) — для  $\text{SmS}$ .

Первый способ — с помощью гидростатического сжатия при  $P_{\text{кр}}$  выше 6,5, 50 и 60 кбар соответственно для  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$  и  $\text{SmTe}$  <sup>20, 21, 82-99</sup>. Так как трехвалентный ион самария имеет меньший радиус ( $r_{\text{и}}$ ) по сравнению с двухвалентным ( $r_{\text{и}} \text{Sm}^{2+} = 1,14 \text{ \AA}$ , а  $\text{Sm}^{3+} = 0,96 \text{ \AA}$  <sup>75</sup>), то естественно было ожидать, что с помощью всестороннего давления удастся осуществить переход  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  и получить в фазе высокого давления металлическую модификацию \*). Преимуществом способа является возможность получения металлической модификации в достаточно большом объеме вещества. К недостаткам можно отнести то, что а) исследование физических свойств необходимо проводить в специальных бомбах при повышенном гидростатическом давлении и б) что при снятии давления при обратном переходе металл-полупроводник происходит растрескивание образца (см. гл. 4).

Второй способ — с помощью механической полировки тонких пленок полупроводниковой модификации  $\text{SmS}$  <sup>100-118</sup>. Этот способ был разработан в ФТИ АН СССР в 1974 г. <sup>100</sup>. История вопроса такова. В 1964 г. сотрудниками института <sup>9</sup> было обнаружено интересное явление (впоследствии наблюдавшееся и другими исследователями <sup>22, 117-123</sup>): при

\*) Изоструктурный ( $\text{NaCl} - \text{NaCl}$ ) фазовый переход полупроводник-металл в  $\text{LnX}$  при гидростатическом сжатии имеет место и для других двухвалентных редкоземельных ионов.  $P_{\text{кр}}$  для  $\text{YbTe}$ ,  $\text{YbSe}$  и  $\text{YbS} \sim 150-200 \text{ кбар}$ , для  $\text{EuO} \sim 300 \text{ кбар}$ . В  $\text{TmTe}$  наблюдается постепенный переход 1—40 кбар.  $\text{EuTe}$ ,  $\text{EuSe}$  и  $\text{EuS}$  до давлений, соответствующих переходу в металлическую фазу, испытывают структурный переход типа  $\text{NaCl} - \text{CsCl}$  соответственно при  $\sim 110$ ,  $\sim 145$  и  $\sim 245 \text{ кбар}$  <sup>23, 81</sup>.

полировке (а при наличии свежего скола даже после легкого касания пальцами) монокристаллических и поликристаллических образцов полупроводникового SmS его черная поверхность приобретала золотисто-желтый цвет. Из данных по оптическому отражению<sup>1, 120</sup> можно было заключить, что после такой процедуры на поверхности образца образовывалась тонкая пленка металлической фазы SmS. Такая пленка при атмосферном давлении и комнатной температуре бесконечно долго сохраняет свои свойства. Однако исследовать ее физические свойства (кроме коэффициента отражения) было трудно из-за шунтирующего действия значительно большей по толщине основной полупроводниковой массы образца. В<sup>109</sup> впервые была получена металлическая модификация SmS, устойчивая при атмосферном давлении, путем полировки тонких полупроводниковых пленок моносulfида самария. Металлическую фазу удалось создать по всей толщине пленки \*). Это подтверждалось рентгеновскими исследованиями и визуально: пленка имела золотисто-желтый цвет как со свободной стороны, так и со стороны подложки. Пленку можно было перевести обратно в полупроводниковую фазу путем нагрева до 200—300 °C.

Преимущество метода: возможность получения образцов с металлической модификацией SmS, устойчивой при атмосферном давлении и  $T < 200-300$  °C. К недостаткам можно отнести то, что а) металлическая модификация получается в виде тонких пленок с небольшим количеством исследуемого вещества и б) в ряд физических измерений некоторую неопределенность может внести подложка, на которую напыляется пленка.

Третий способ — с помощью образования твердых растворов на основе SmS с моносulfидами трехвалентных РЗЭ<sup>81-84, 124-155</sup>.

Этот метод позволяет получить металлическую модификацию, устойчивую при атмосферном давлении. Первые эксперименты в этом направлении были проведены в 1973 г. Джаяраманом с сотрудниками<sup>124</sup> на системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ . Идея метода заключалась в следующем: постоянная решетки GdS (5,563 Å) значительно меньше, чем у SmS (5,97 Å), поэтому замещение Sm на Gd должно приводить к сжатию решетки, что эквивалентно приложению гидростатического давления к подрешетке Sm. В кристалле, таким образом, возникало «внутреннее решеточное давление», которое при определенном критическом значении постоянной решетки  $a_{\text{кр}} \approx 5,7$  Å (что соответствовало концентрации атомов Gd  $\sim 15$  ат. %) могло инициировать в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  изоморфный фазовый переход полупроводник-металл (это явление в литературе иногда называют «химическим коллапсом»). Gd стабилизирует металлическую фазу SmS при атмосферном давлении. Впоследствии в качестве «решеточного пресса» стали использовать также La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y. Оказалось, что химический коллапс возможен не только при образовании твердых растворов с  $\text{Ln}^{3+}\text{S}$ , а также наблюдается и при замещениях Sm четырехвалентным ионом Th( $\text{Sm}_{1-x}\text{Th}_x\text{S}$ ), а S мышьяком ( $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ ). Преимуществом метода является возможность получения металлической модификации SmS, стабильной при атмосферном давлении, а недостатком — осложнение при интерпретации экспериментальных результатов из-за наличия большого «фона» от присутствия большой концентрации  $\text{Ln}^{3+}$  или других ионов, выступающих в качестве «пресса».

Причиной фазового перехода полупроводник-металл во всех трех рассмотренных способах является всестороннее сжатие. Несколько сложнее обстоит пока дело с объяснением сохранения металлической модификации при атмосферном давлении во втором способе<sup>156</sup>.

\*) Полировкой удается перевести в металлическую модификацию слои до 0,5 мкм, с помощью комбинированного способа: полировка и одноосное давление, и до 1—2 мкм.

Как показали последующие эксперименты (см. гл. 4), металлические модификации SmS, полученные с помощью первого и второго способа, полностью идентичны. Некоторые специфические особенности имеет металлическая модификация, полученная с помощью образования твердых растворов. Оказалось, что роль  $\text{Ln}^{3+}$  и других ионов не ограничивается лишь функцией «пресса». Выяснилось также, что для наличия «коллапса» необходимым условием является идентичность зонной структуры допирующего соединения и SmS. Все это позволило выделить твердые растворы на основе SmS в особый класс материалов, обсуждению которых мы посвятим гл. 5 обзора.

#### 4. МОНОХАЛЬКОГЕНИДЫ САМАРИЯ

##### а) Полупроводниковая модификация

Для построения модели фазового перехода полупроводник-металл в SmX необходимо знать зонную структуру рассматриваемых соединений до и после фазового перехода.

Наиболее интересным и достаточно хорошо исследованным материалом из группы монохалькогенидов самария является SmS. Настоящий обзор в основном и будет посвящен обсуждению его свойств. SmS кристаллизуется в структуре NaCl и при 300 °K имеет постоянную решетки 5,97 Å, что близко к сумме ионных диаметров катиона и аниона (ионные радиусы в Å:  $\text{Sm}^{2+}$  — 1,14;  $\text{S}^{2-}$  — 1,84)\*). Прежде чем перейти к обзору имеющихся данных по зонной структуре полупроводникового SmS, остановимся по крайней мере на двух его специфических особенностях, которые необходимо принимать во внимание при интерпретации экспериментальных результатов.

1) Как уже отмечалось в гл. 1, SmS имеет широкую область гомогенности, которая простирается от 50 до 54 ат. % Sm и не распространяется в сторону избытка серы, т. е. SmS представляет собой одностороннюю непрерывную фазу переменного состава. Из сопоставления экспериментальной и расчетной плотности можно заключить, что избыточный самарий располагается в междоузлиях кристаллической решетки (при этом появляется определенное количество вакансий в подрешетке серы). SmS всегда является полупроводником *n*-типа. В пределах области гомогенности его свойства меняются от полупроводниковых до металлических<sup>1, 10, 14, 15, 157 \*\*</sup>).

2) Наличие близко расположенного первого мультиплета в SmS с  $J = 1$ <sup>19, 20, 158</sup> оказывает существенное влияние на некоторые характеристики материала: магнитную восприимчивость<sup>17, 18, 159</sup>, оптические параметры<sup>144, 147, 148</sup>, теплоемкость<sup>160, 161</sup>, кинетические коэффициенты<sup>157</sup>.

Теоретические соображения относительно зонной структуры монохалькогенида самария изложены в<sup>84, 120</sup>, где по методу Борна — Габера строится зонная картина для кристаллического SmS на основании экспериментальных данных для свободных ионов самария и серы (рис. 2). К сожалению, теория дает только качественную картину для зонной структуры и не отвечает на вопросы, какая же из подзон (образованная состояниями *5d* или *6s*) будет расположена ниже по энергии и каков будет

\*) SmSe и SmTe имеют постоянные решетки соответственно 6,22 и 6,60 Å и ионные радиусы:  $\text{Se}^{2-}$  — 1,98 Å и  $\text{Te}^{2-}$  — 2,21 Å<sup>76</sup>.

\*\*) Концентрация носителей тока в области гомогенности меняется от  $\sim 10^{19}$  до  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>; наблюдается сильное изменение тепловых характеристик, постоянной решетки, плотности; цвет образца остается черным<sup>1, 10, 14, 15</sup>.

по абсолютной величине зазор между  $4f$ -уровнями и краем зоны проводимости ( $\mathcal{E}_g$ ). Ответ на поставленные вопросы в первом приближении удалось получить лишь из анализа экспериментальных результатов по явлениям переноса. Абсолютная величина и температурная зависимость числа Лоренца, полученные из данных для электронной составляющей теплопроводности<sup>162, 163</sup>, однозначно указывают на то, что в  $\text{SmS}$   $s$ -зона расположена по энергии ниже  $d$ -зоны. Из температурных зависимостей (для интервала 80—1000 °K) электропроводности  $\sigma$ , постоянной Холла  $R_H$ <sup>1, 7-10, 14, 157</sup>, магнитной восприимчивости<sup>164</sup> и электронной составляющей теплопроводности<sup>162</sup> следует, что  $\mathcal{E}_g$  в  $\text{SmS}$   $\sim 0,23$ — $0,25$  эв \*).

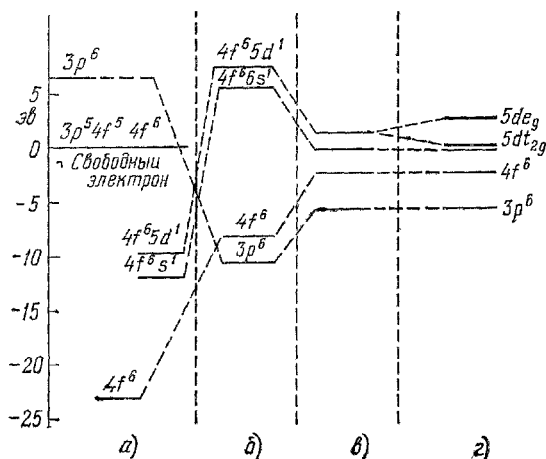


Рис. 2. Энергетические уровни электронов в  $\text{SmS}$ <sup>84, 120</sup>.

а) свободные ионы, б) кристаллы с учетом энергии Маделунга, в) кристаллы с учетом энергии Маделунга и энергии поляризации, г) кристаллы с учетом энергии Маделунга, энергии поляризации и расщепления  $d$ -состояний в кристаллическом поле.

состава  $\text{Sm}_{1,015}\text{S}$ <sup>162</sup> для  $T = 500$  °K. Такая модель будет справедлива для всей области гомогенности моносульфида самария, с той лишь разницей, что для составов, близких к стехиометрическому, уровень Ферми будет находиться в  $s$ -зоне и лишь при  $T \geq 1000$  °K он приблизится к дну  $d$ -зоны. Эффективные массы плотности состояний в  $s$ - и  $d$ -зонах оказались равными  $m_s^* = 0,78m_0$ ,  $m_d^* = 1,4m_0$ <sup>1, 162</sup>, а ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  — расстояние между валентной зоной ( $3p$ -типа) и зоной проводимости (см. рис. 2)  $\approx 2,3$  эв<sup>112, 120</sup>.

Надо отметить, что для полупроводниковой модификации  $\text{SmS}$  с зонной структурой, изображенной на рис. 3, невозможно определить  $\mathcal{E}_g$  с помощью простых оптических измерений, поскольку  $f$  —  $s$ -переходы запрещены правилами отбора, так как при этом орбитальное квантовое число меняется на 3.

Стоит особо остановиться на интерпретации многочисленных оптических данных, полученных для  $\text{SmX}$ <sup>81, 83, 92, 94, 108, 111-120, 122, 123, 131-133, 165-179</sup>, так как здесь мы столкнулись со специфической особенностью ионных редкоземельных полупроводников — невозможностью использовать оптические данные, связанные с  $f$  —  $d$ -переходами, для построения зонной картины этих соединений.

\*) В  $\text{SmSe}$  и  $\text{SmTe}$  приближенные оценки приводят к величинам  $\mathcal{E}_g$ , соответственно равным 0,5 и 0,7 эв<sup>81</sup>. Сведений о взаимном расположении  $s$ - и  $d$ -подзон в этих соединениях в литературе нет.

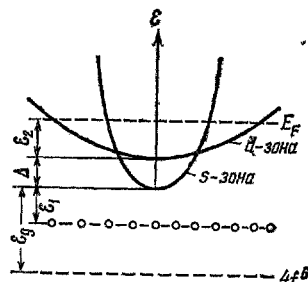


Рис. 3. Схематическое изображение зоны проводимости полупроводниковой модификации  $\text{SmS}$ <sup>162</sup>.

Приведены данные для образца состава  $\text{Sm}_{1,015}\text{S}$ :  $T = 500$  °K,  $\Delta = 0,08$  эв,  $\mathcal{E}_2 = 0,1$  эв,  $\mathcal{E}_1 \sim 0,09$  эв<sup>162</sup>,  $\mathcal{E}_1$  связана с наличием примесей



В спектре поглощения света SmS проявляется локализованный, атомный характер  $f$ -электронов. Начальным состоянием является основное состояние  $4f^6$ -конфигурации с  $L = 3$ ,  $S = 3$ ,  $J = 0$ , т. е.  $4f^6 (^7F_0)$  (см. табл. I). Один из  $f$ -электронов возбуждается светом в более высокое энергетическое состояние. В свободном атоме это  $5d$ -состояние. В кристалле SmS кристаллическое поле расщепляет  $5d$ -состояние на низшее трехкратно вырожденное  $t_{2g}$ -состояние и высшее двукратно вырожденное  $e_g$ -состояние. Рассмотрим теперь, в каком состоянии могут находиться оставшиеся  $5f$ -электроны.

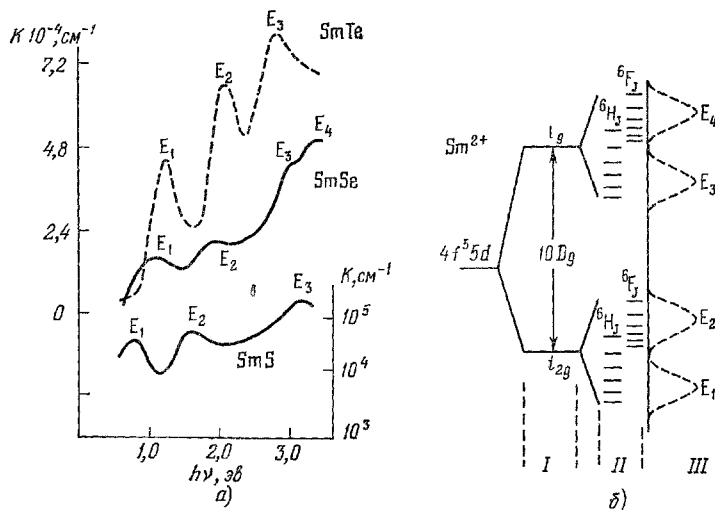


Рис. 4. а) Зависимость коэффициента поглощения от энергии в SmTe, SmSe и SmS<sup>1</sup> (300 °K); б) схематическое изображение расщепления  $5d$ -уровней иона  $\text{Sm}^{2+}$  кристаллическим полем.

I — влияние кристаллического поля кубической симметрии на  $5d$ -уровни; II — расщепление мультиплетов  $4f^5$ ; III — наблюдаемые пики поглощения<sup>21</sup>.

Поскольку полный момент одного  $f$ -электрона равен  $5/2$  или  $7/2$ , то после удаления одного электрона из  $4f^6$ -оболочки, имеющей  $J = 0$ , оставшиеся 5  $f$ -электронов будут иметь  $J = 5/2$  или  $7/2$ .

Величина  $L$  у оставшейся  $4f^5$ -оболочки должна быть такова, чтобы общая четность ее и электрона, перешедшего в  $d$ -состояние, была такой же, как и у нечетного  $4f^6 (^7F_0)$ -состояния, т. е.  $4f^5$ -состояние должно быть нечетным и  $L$  может принимать только нечетные значения 5, 3, 1. Согласно правилу Хунда, энергия состояния с  $L = 5$  будет наименьшей, затем будут следовать состояния с  $L = 3$  и  $L = 1$ . Таким образом, конечными состояниями  $4f^5$ -оболочки после возбуждения светом одного электрона могут быть в порядке возрастания энергии:  $4f^5 (^6H)$ ,  $4f^5 (^6F)$ ,  $4f^5 (^6P)$ , причем расстояние между первым и вторым уровнем 1 эВ, а между вторым и третьим 2,25 эВ<sup>180</sup>. Итак, конечными состояниями системы из пяти  $f$ -электронов и возбужденного  $d$ -электрона могут быть следующие:  $4f^5 (^6H) 5d (t_{2g})$ ,  $4f^5 (^6H) 5d (e_g)$ ,  $4f^5 (^6F) 5d (t_{2g})$ ,  $4f^5 (^6F) 5d (e_g)$ ,  $4f^5 (^6P) 5d (t_{2g})$  и  $4f^5 (^6P) 5d (e_g)$ . Проанализируем в свете этой картины оптический спектр поглощения в SmS, SmSe и SmTe. Эти спектры изображены на рис. 4. Локализованные  $4f$ -оболочки иона самария в трех соединениях должны быть практически одинаковы, а кристаллическое расщепление между  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -состояниями должно сильно зависеть от постоянной решетки  $a$ . Поэтому расстояния между пиками переходов в состояния с теми же

$d$ -уровнями, но разными  $4f^5$ -уровнями, во всех кристаллах должны быть одинаковы, а расстояния между переходами в состояния с теми же  $4f^5$ -уровнями, но разными  $d$ -уровнями, должны заметно уменьшаться с увеличением постоянной решетки. Из рис. 4 видно, что  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ ,  $E_4$  образуют пары, расстояния внутри которых  $E_2 - E_1$  и  $E_4 - E_3$  одинаковы и равны во всех кристаллах  $\sim 1$  эв, а расстояние между парами сильно уменьшается с ростом постоянной решетки. Из этого анализа делается вывод, что  $E_1$  соответствует переходу из состояния  $4f^6 (^7F_0)$  в состояние  $4f^5 (^6H) 5d (t_{2g})$ ,  $E_2$  — в состояние  $4f^5 (^6F) 5d (t_{2g})$ ,  $E_3$  — в  $4f^5 (^6H) 5d (e_g)$ ,  $E_4$  — в  $4f^5 (^6F) 5d (e_g)$ . Расщепление уровней  $e_g$  и  $t_{2g}$  в SmS составляет  $\sim 2,3$  эв.

Таким образом,  $f$ -уровни действительно носят атомный характер, на них кристаллическое окружение влияет слабо.

Какова же природа возбужденных светом  $d$ -состояний в кристалле SmS? Хотя энергия  $f$ -электронов лежит близко к дну зоны проводимости, однако их нельзя рассматривать как обычные мелкие доноры, так как волновая функция  $f$ -электрона очень сильно локализована, имеет момент  $l = 3$  и несколько не напоминает водородоподобную волновую функцию электрона с  $l = 0$ , локализованного на мелком донорном уровне. То же самое относится и к возбужденному  $d$ -электрону — он локализован в области порядка атомной и имеет  $l = 2$ . Поэтому привычная картина оптического возбуждения водородоподобных донорных уровней или ионизации доноров с переходом электрона в зону проводимости здесь неприменима. Возбужденное  $d$ -состояние сильно связано со своим ионом и носит экситонный характер. По энергии оно лежит заметно выше дна зоны проводимости ( $E_1 \approx 0,8$  эв). Заметим, что это возбуждение носит неравновесный характер, так как при возбуждении светом иона Sm решетка не успевает перестроиться. (Интересно, что аналогичный вид имеет спектр оптического поглощения иона  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ <sup>181</sup>, различаясь главным образом величиной расщепления кристаллическим полем.) Отсюда можно сделать вывод, что вид этого спектра определяется не переходами в зону проводимости кристалла, а возбуждением экситонов, сохраняющих в большой степени свойства атомных состояний.

Рассмотренные пики поглощения имеют в SmS довольно большую ширину, порядка 1 эв. Ясно, что эта ширина характеризует возбужденное состояние и определяется вместе с другими обстоятельствами перекрытием с такими же состояниями на соседних ионах самария. Такой экситон способен двигаться по кристаллу, но при этом не будет переносить ток. Однако при его распаде электрон может перейти в зону проводимости, которая, как мы уже отмечали выше, образуется из состояний  $4f^6s$  и  $4f^55d$  (т. е. электрон, грубо говоря, перейдет на соседний ион Sm как добавочный электрон). Это приведет к переносу заряда, т. е. обнаружится фотопроводимость. Состояния в зоне проводимости типа  $4f^6s$  отличаются в принципе от состояний, возбуждаемых светом,  $4f^55d$ , не только различными возбужденными электронами, но и различными  $f$ -оболочками. Электрон проводимости, возникший в SmS либо от примеси, либо из-за теплового возбуждения из  $4f^6$ -оболочки, распространяется по кристаллу в зоне  $4f^6s$ , не будучи связан с местом своего происхождения. В этом отличие электрона проводимости от возбужденного светом состояния экситонного типа  $4f^55d$ .

#### б) Ф а з о в ы й п е р е х о д п о л у п р о в о д н и к — м е т а л л

На рис. 5—11 представлены некоторые экспериментальные данные, иллюстрирующие фазовый переход полупроводник-металл в моносulfиде самария под действием гидростатического давления. Отметим особенности в поведении этих параметров.

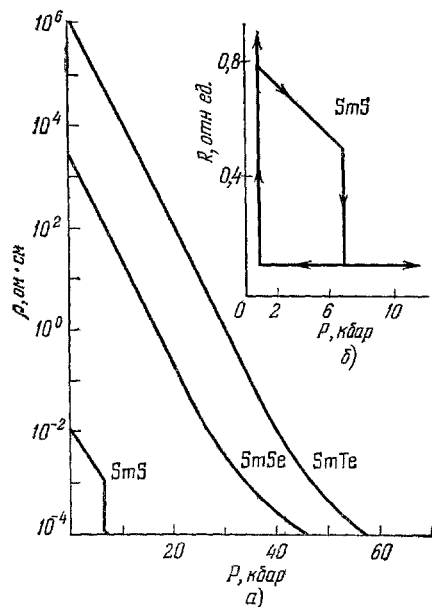


Рис. 5. а) Зависимость  $\rho(P)$  для SmS, SmSe, SmTe<sup>23</sup>; б) зависимость электросопротивления от  $P$  в SmS<sup>22</sup> (300 °K).

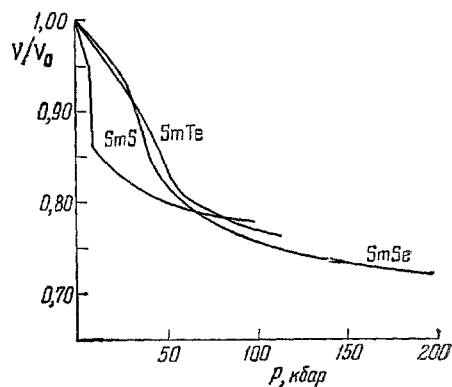


Рис. 6. Зависимость  $V/V_0(P)$  для SmS, SmSe, SmTe.

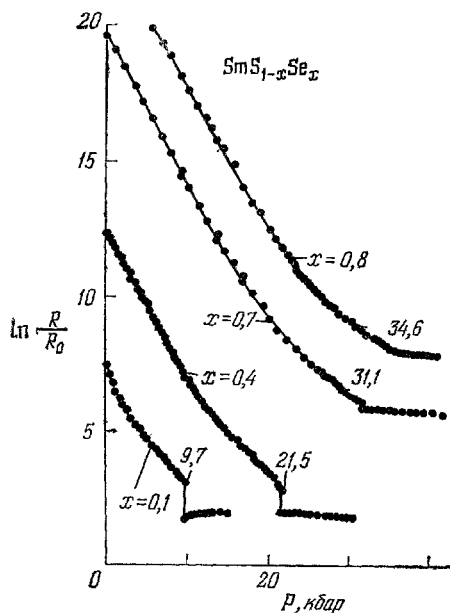


Рис. 7. Зависимость относительного электросопротивления от  $P$  для системы твердых растворов SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub><sup>182</sup> (300 °K).

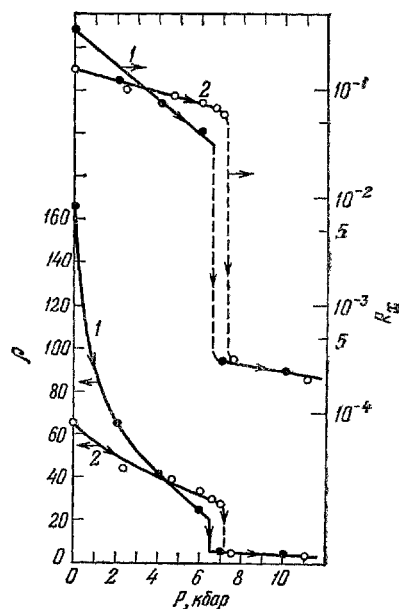


Рис. 8. Зависимость  $\rho$  и  $R_H$  от  $P$  для монокристаллов SmS.

1 — состав, близкий к стехиометрическому, 2 — содержание самария ~50,2 ат.%, 300 °K (приводятся лишь прямые ходы) (ρ — в ед.  $10^{-4}$  ом·см,  $R_H$  — в ед.  $\text{см}^3/\text{моль}$ .)

1) В SmS наблюдается скачкообразный, а в SmTe и SmSe постепенный переход из полупроводниковой модификации в металлическую при гидростатическом давлении (рис. 5, 6).

2) В твердом растворе  $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$  можно наблюдать постепенный переход от скачкообразного к непрерывному фазовому переходу<sup>182</sup> (рис. 7).

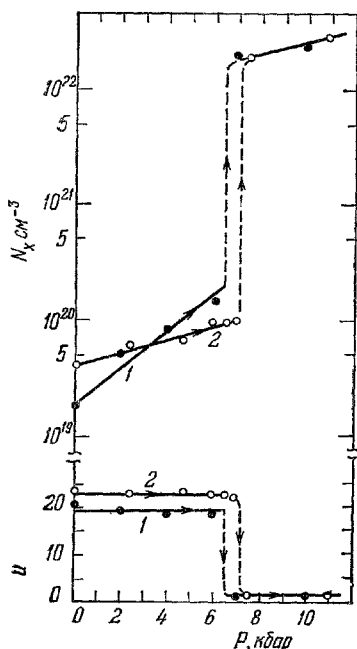


Рис. 9. Зависимость подвижности  $u$  и концентрации  $N_x$  монокристаллов SmS от  $P$ <sup>97</sup>.

$1$  и  $2$  — то же, что и на рис. 8 (300 °K).  
( $u$  — в ед.  $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{сек.}$ )

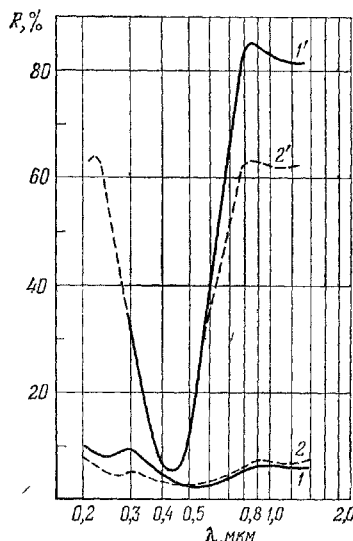


Рис. 10. Зависимость коэффициента отражения света  $R$  в SmS от длины волны (300 °K).

$1, 1'$  — объемные образцы;<sup>12, 94, 1'</sup> — измерение при гидростатическом давлении 8 кбар;  $2, 2'$  — из<sup>101</sup> пленки. Первая цифра относится к полупроводниковой, вторая — к металлической модификации.  $2'$  — металлическая фаза получена путем механической полировки полупроводниковой пленки  $2$ .

При этом  $P_{кр}$  возрастает почти линейно с ростом концентрации селена, а скачок сопротивления при  $P_{кр}$  уменьшается и стремится к 0 при  $x = 0,8$ .

3) Для всех соединений SmX  $\rho$  в металлической фазе составляет  $\sim 10^{-4}$  ом·см.

Таблица II

Вещество	Полупроводниковая фаза	Металлическая фаза высокого давления
SmS	Черный	Золотисто-желтый
SmSe	Черный с синеватым отливом	Ярко-медный
SmTe	Серый	Пурпурный

4) При фазовом переходе изменяется цвет образцов (табл. II). Процесс фазового перехода под давлением в SmS наблюдался визуально под микроскопом<sup>94</sup>. При 6 кбар были видны отдельные «желтые точки» металлической фазы, а при 6,5 кбар весь кристалл приобретал золотисто-желтый цвет.

5) При переходе от полупроводниковой к металлической модификации наблюдается аномально большое изменение объема.

6) Абсолютная величина подвижности носителей тока в SmS, определенная как  $R_X/\rho$ , в полупроводниковой и металлической фазах соответственно равна 20—25 и  $\sim 1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  (рис. 8, 9). В каждой из модификаций она постоянна и не зависит от величины гидростатического давления. Из этого можно заключить, что уменьшение  $\rho$  с увеличением давления (рис. 8) в полупроводниковой области (до точки фазового перехода) обусловлено только лишь увеличением концентрации носителей тока. Это позволяет вычислить величину  $d\mathcal{E}_g/dP$ . Для образца № 1, близкого по составу к стехиометрическому (рис. 8), она составляет  $\sim -10 \text{ мэв/кбар}$ .  $d\mathcal{E}_g/dP$  меньше для образца с избытком Sm (обр. 2, рис. 8).

7) Концентрация носителей тока в SmS в точке фазового перехода изменяется от  $\sim 10^{20}$  до  $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (рис. 9).

8) В области гомогенности моносulfида самария по мере роста концентрации избыточного самария возрастает абсолютная величина гидростатического давления, при котором происходит фазовый переход (рис. 8). Этот эффект можно связать с увеличением постоянной решетки, наблюдающимся в области гомогенности SmS<sup>10, 14, 15</sup>.

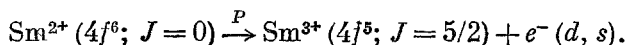
9) При фазовом переходе в SmS происходит изменение знака термо-э.д.с. с отрицательного на положительный<sup>95</sup>.

10) В зависимостях  $\rho$ , магнитной восприимчивости  $\chi$  и коэффициента отражения света  $R$  от  $P$  наблюдается гистерезис при снятии давления (рис. 5, б). Обратный переход в полупроводниковую модификацию происходит при 1,5—2 кбар и сопровождается большим увеличением объема, что часто приводит к растрескиванию образца.

11) Гистерезис перехода уменьшается с ростом температуры (рис. 11). Для стехиометрического образца линейная экстраполяция дает нулевой гистерезис при температурах 670—730 °C и давлении  $\sim 6,8 \text{ кбар}$ <sup>98</sup>.

На основании анализа экспериментальных данных (неизменность структуры до и после фазового перехода, уменьшение гистерезиса перехода с ростом температуры, аномально высокая сжимаемость полупроводниковой фазы) авторы<sup>98</sup> приходят к заключению о существовании на фазовой  $T - P$ -диаграмме SmS выше 700 °C критической точки типа жидкость-пар \*).

Общепринятой схемой фазового перехода полупроводник-металл под давлением в соединениях SmX является схема вида<sup>82</sup>



Теоретическая модель такого перехода для SmS, SmSe и SmTe будет подробно рассмотрена в гл. 6. В заключение этого раздела приведем табл. III, в которой суммированы основные характеристики полупроводниковой и металлической модификаций SmS.

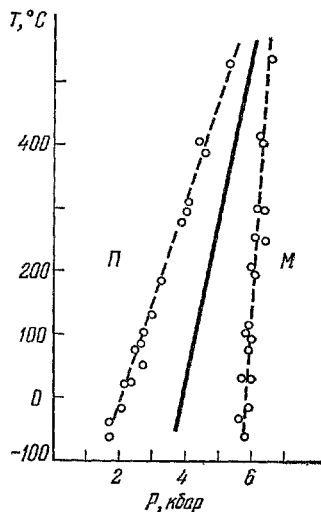


Рис. 11. Фазовая  $T - P$ -диаграмма SmS<sup>98</sup>. П — полупроводниковая, М — металлическая модификации.

\*) До SmS был известен лишь один пример фазовой  $T - P$ -диаграммы с критической точкой в твердом состоянии: это —  $\gamma\text{-Ce}$ <sup>98</sup>.

Таблица III

Физические параметры полупроводниковой и металлической модификаций SmS

Физический параметр	Полупроводниковая фаза	Металлическая фаза
Тип структуры	NaCl	NaCl
Постоянная решетки, Å	5,97	5,70
Типичная величина $\sigma_{300^\circ\text{K}}$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\sim 20-30$ (стехиометрический состав)	$\sim 10^4$
Концентрация электронов при $300^\circ\text{K}$ , $\text{см}^{-3}$	$\sim 10^{19}$ (стехиометрический состав)	$\sim 10^{22}$
Цвет	Черный	Золотисто-желтый
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_g$ , эв (расстояние между валентной зоной и зоной проводимости)	2,3	—
Расстояние между 4f-уровнями и дном s-зоны проводимости ( $E_g$ ), эв	$\sim 0,23 \pm 0,25$	—
Подвижность носителей тока при $300^\circ\text{K}$ , $\text{см}^2\text{в} \cdot \text{сек}$	20—25	$\sim 1$
Модуль всесторонней объемной упругости, кбар	$\sim 475$	$\sim 1100$
Ссылки на работы, в которых получены приведенные в таблице параметры, см. в тексте обзора.		

## в) Металлическая модификация.

Экспериментальные данные, подтверждающие наличие нецелочисленной валентности иона Sm

На рис. 12—19 представлены некоторые экспериментальные результаты, полученные для металлической модификации SmS \*). Уже при беглом знакомстве с приведенными данными становится ясно, что металлическая фаза SmS коренным образом отличается от родственных металлов-моносulfидов трехвалентных РЗЭ. В чем же проявляются эти различия?

1) Постоянная кристаллической решетки,  $\Delta V/V_0 = f(P)$ . Постоянная решетки полупроводниковой фазы  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$  равна  $5,97 \text{ Å}$ . Если экстраполировать зависимость  $a$  — порядковый номер РЗЭ для  $\text{Ln}^{3+}\text{S}$  между ближайшими соседями SmS, NdS и GdS (рис. 1, пунктир), то для гипотетической металлической модификации  $\text{Sm}^{3+}\text{S}$  постоянная решетки окажется равной  $5,62 \text{ Å}$  (крестик на рис. 1). В эксперименте для фазы высокого давления SmS ( $P \sim 6,5-10 \text{ кбар}$ ) для  $a$  получено значение  $5,7 \text{ Å}$ <sup>22, 100</sup>. Таким образом, можно предположить, что в последнем случае ион самария имеет некоторую промежуточную валентность между +2 и +3.

С увеличением гидростатического давления ( $P > 20 \text{ кбар}$ ) валентность Sm в моносulfиде Sm постепенно стремится к +3 (рис. 12)<sup>82, 183</sup>.

\*) Надо обратить внимание на полную идентичность металлических модификаций SmS, полученных с помощью гидростатического давления и полировки тонких полупроводниковых пленок (см., например, рис. 10). В обоих случаях постоянная решетки равна  $5,7 \text{ Å}$ , наблюдается аналогичная температурная зависимость и близкие абсолютные значения для  $\rho$ .

На рис. 12 приведена зависимость относительной объемной деформации  $e$  от  $P$  ( $e = \Delta V/V_0 \approx 3\Delta a/a_0$ , где  $\Delta a$  — отклонение постоянной решетки от значения  $a_0$ , полученного при атмосферном давлении; сплошная прямая соответствует значениям  $\Delta V/V_0(P)$  для  $\text{Sm}^{3+}$ ). В работе <sup>109</sup> с помощью особых технологических приемов удалось получить пленки металлической модификации  $\text{SmS}$ , устойчивой при атмосферном давлении, с постоянной решетки  $5,63 \text{ \AA}$ , что очень близко к значениям  $a$  гипотетической фазы  $\text{Sm}^{3+}\text{S}$  \*).

Наибольший теоретический интерес представляет металлическая фаза моносulfида самария с постоянной решетки  $5,7 \text{ \AA}$ , в которой наблюдается нецелочисленная (промежуточная) валентность иона  $\text{Sm}$ .

Имеются два возможных представления о промежуточной валентности иона  $\text{Sm}$  в  $\text{SmS}$ .

**В а р и а н т А.** В металлической модификации моносulfида самария присутствует смесь ионов  $\text{Sm}$  в виде  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , которые располагаются в решетке хаотически, и никакой флуктуации валентности от одного состояния к другому не происходит (случай, аналогичный  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и др. <sup>1</sup>).

**В а р и а н т Б.** Ион самария находится в смешанной конфигурации, и собственные волновые функции электронов в  $\text{SmS}$  состоят из суммы волновых функций локализованных  $4f^6$ -электронов  $\varphi_f$  и волновых функций состояний  $4f^5$  + электрон проводимости  $\varphi_{\text{пров}}$ :  $\psi_k = a_k \varphi_{\text{пров}} + b_k \varphi_f$ . Вероятность нахождения электрона в состояниях зоны проводимости  $n = \sum_k |a_k|^2$ , где суммирование происходит по всем занятым состояниям, а вероятность его нахождения в  $f$ -состоянии равна  $1 - n$ . Если внешнее воздействие локализует электрон в  $f$ -состоянии, то его время жизни в этом состоянии определяется шириной ( $\Delta$ ) размытия  $f$ -уровней:  $\tau_{\text{фл}} = \hbar/\Delta$ . Эксперименты, в которых время измерения  $t_{\text{изм}} < \tau_{\text{фл}}$ , могут обнаружить  $f$ -электроны отдельно в  $4f^6$ - и  $4f^5$ -состояниях, эксперименты с  $t_{\text{изм}} > \tau_{\text{фл}}$  обнаруживают электроны в смешанном состоянии.

Экспериментальные данные по постоянной решетки лишь указывают на то, что в  $\text{SmS}$  средняя валентность ионов  $\text{Sm}$  нецелочисленна, но не позволяют сделать выбор одного из двух рассмотренных выше вариантов. Это удалось осуществить при анализе экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и мёсбауэровским спектрам.

**2) М а г н и т н а я в о с п р и м ч и в о с т ь.** В полупроводниковой фазе  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$ , как уже неоднократно отмечалось выше, основное состояние иона  $\text{Sm}^{2+}(^7F_0)$  является немагнитным ( $J = 0$ ) и он не может иметь ни при каких температурах магнитного упорядочения. Магнитные свойства таких, так называемых ван-флековских ионов определяются вышележащими мультиплетными уровнями ( $J > 0$ ). Их магнитная восприимчивость  $\chi$  должна уменьшаться с ростом  $T$  (при высоких температурах) из-за термического заполнения мультиплета и быть постоянной при низких температурах, поскольку здесь тепловой заброс мал и главную роль начи-

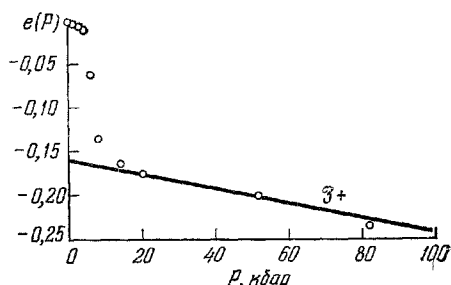


Рис. 12. Зависимость  $e$  от  $P$  для  $\text{SmS}$  <sup>82</sup> (300 °K).

\*) В пленочном варианте удается получить  $\text{SmS}$ , устойчивый при атмосферном давлении, с набором постоянных решетки от  $5,97$  до  $5,63 \text{ \AA}$  (начиная с  $a = 5,7 \text{ \AA}$  — металлическая модификация) <sup>100, 109, 110</sup>.

нает играть возникающий за счет внешнего магнитного поля эффект «смешивания» уровней с  $J = 0$  и  $J = 1$ . (Этот вклад в  $\chi$  носит название ван-Флековской температурно-независимой магнитной восприимчивости.) Экспериментальные данные для  $\chi$  полупроводниковых фаз SmS, SmSe и SmTe хорошо согласуются с такой картиной<sup>18, 87, 159, 184</sup> (рис. 13, кривые 1, 2, 3 \*).

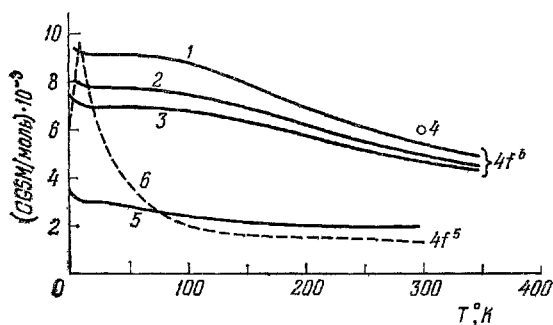


Рис. 13. Температурная зависимость магнитной восприимчивости<sup>159</sup>.

1 — SmS, 2 — SmSe, 3 — SmTe, 4 — SmS (при гидростатическом давлении 6 кбар), 5 — SmS ( $P \sim 7,5 - 12$  кбар), 6 —  $\text{Sm}_2\text{In}_3$ .

рименте вплоть до температур  $\sim 0,4^\circ\text{K}$  не было обнаружено никаких признаков магнитного упорядочения, а также вклада в  $\chi$  компоненты, подчиняющейся закону Кюри.  $\chi$  металлической модификации SmS уменьшилась по абсолютной величине по сравнению с полупроводниковой, но продолжала не зависеть от  $T$  ниже  $100^\circ\text{K}$ , в противоположность другим соединениям, содержащим  $\text{Sm}^{3+}$  ( $J = 5/2$ )<sup>159, 184</sup> (рис. 13; ср. кривые 5 и 6). Варма и Яфет<sup>76</sup> показали, что если  $f$ -оболочка иона самария находится в смешанном  $4f^6-4f^5$  состоянии, то  $\chi$  остается конечной при стремлении температуры к нулю. Таким образом, данные по магнитной восприимчивости говорят в пользу варианта Б.

Наличие нецелочисленной валентности иона самария в фазе высокого давления SmS было подтверждено прямыми экспериментами по исследованию мёссбауэровских спектров<sup>185-188</sup> и по измерению смещения рентгеновских  $K$ -линий<sup>189-193</sup>.

3) Измерение смещений рентгеновских  $K$ -линий. В работах<sup>189, 190</sup> было показано, что эффект нецелочисленной валентности у соединений на основе редкоземельных элементов, связанный с  $4f$ -,  $5d$  (или  $6s$ )-переходами, удобно исследовать с помощью метода химических смещений рентгеновских  $K$ -линий. Это обусловлено несколькими причинами<sup>189, 190, 193</sup>.

(а) Из-за глубокого расположения в атоме  $4f$ -электрона его удаление (или возбуждение) приводит к большим смещениям  $K$ -линий (в 10–20 раз большим по сравнению с эффектами от  $5d$ -,  $6s$ - и  $p$ -электронов).

б) Зависимость «смещение-тип линий» для линий  $K_{\alpha_{1,2}}$ ,  $K_{\beta_{1,3}}$ ,  $K_{\beta_{2,4}}$  имеют при этом характерную V-образную форму (рис. 14).

\*) Небольшой рост  $\chi$  при низких температурах объясняется наличием в исследованных образцах небольшого количества магнитных примесей.

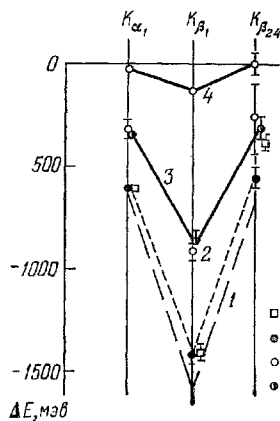


Рис. 14. Кривые смещения — тип линий.

1 — расчетные (см. текст), 2 — калибровочные кривые для пар  $\text{SmF}_3 - \text{SmCl}_2$  (I) и  $\text{SmF}_3 - \text{полупроводниковый SmS}$  (II), 3 — металлическая фаза SmS,  $P \geq 9$  кбар (III) и  $\text{Sm}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{S}$  (IV),  $300^\circ\text{K}$ , 4 — низкотемпературная фаза ( $77^\circ\text{K}$ )  $\text{Sm}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{S}$ . Все экспериментальные смещения даны относительно несжатого SmS при  $300^\circ\text{K}$ <sup>193</sup>.



При исследовании фазы высокого давления SmS калибровочные смещения (кривые 1 и 2 на рис. 14) были получены как путем теоретического расчета по Хартри — Фоку — Слейтеру для  $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$  и  $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$  <sup>197</sup>,

Таблица IV

Экспериментальный метод	Валентность иона Sm
Постоянная решетки	$2,77 \pm 0,06$
Смещение рентгеновских К-линий	$2,62 \pm 0,03$
Эффект Мёссбауэра	$\sim 2,8$

так и экспериментально при относительном измерении пар  $\text{SmF}_3$  (где  $\text{Sm}^{3+}$ ) —  $\text{SmCl}_2$  (где  $\text{Sm}^{2+}$ ) (рис. 14, кривая 2, светлые квадраты) и  $\text{SmF}_3$  — SmS (полупроводниковая модификация с  $\text{Sm}^{2+}$ ) (рис. 14, 2, темные кружки). Экспериментальная кривая 3 (рис. 14, светлые кружки) получена для пары SmS (фаза высокого давления,  $P \geq 9$  кбар) —  $^{152}\text{SmS}$  (полупроводниковая

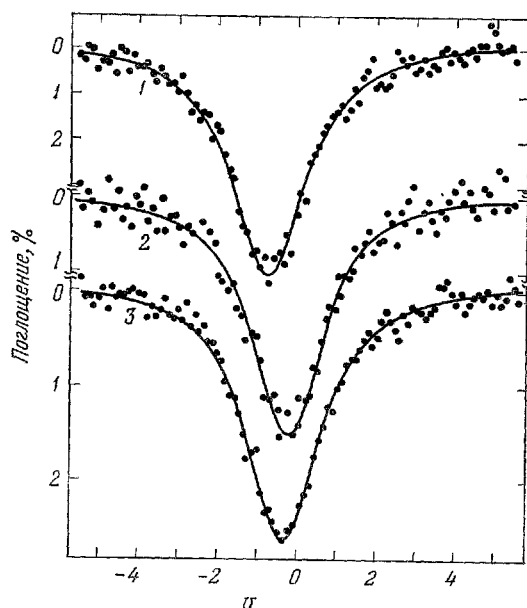


Рис. 15. Мёссбауэровские спектры ( $T=300^\circ\text{K}$ ). 1 — SmS при атмосферном давлении; 2 — SmS при 11 кбар; 3 —  $^{152}\text{Sm}_{0,77}\text{Y}_{0,23}\text{S}$  при атмосферном давлении ( $v$  — в ед. мм/сек).

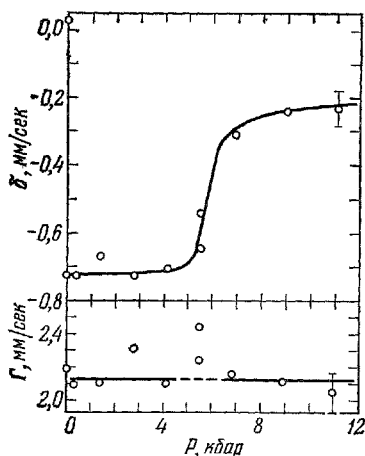


Рис. 16. Зависимость  $\delta$  и  $\Gamma$  от  $P$  в SmS <sup>156</sup>.

модификация при атмосферном давлении). Из сравнения «факсимиле» электронов для пар 1, 2 и 3 рис. 14 можно констатировать, что а) в фазе высокого давления SmS валентность Sm увеличивается за счет убыли числа  $4f$ -электронов и б) доля удаленных  $4f$ -электронов из атома Sm составляет  $\sim 0,62 \pm 0,03$  электрона на атом. Эта величина близка к значению, полученному из анализа данных для постоянных решеток (табл. IV). К сожалению, из-за малого смещения К-линии по сравнению с ее шириной нельзя установить, смещается ли К-линия как целое или расщепляется на две, т. е. по этим данным нельзя сделать выбор между вариантами А и Б для описания промежуточной валентности иона самария.

4) Исследования мёссбауэровских спектров. В <sup>20</sup>, <sup>185–188</sup> были исследованы зависимости мёссбауэровского поглощения (рис. 15), изомерного сдвига  $\delta$  и ширины линии  $\Gamma$  (рис. 16) от гидростатиче-

ского давления. В районе фазового перехода  $\delta$  испытывал скачок. Во всем интервале давления (0—12 кбар) была обнаружена лишь одна линия поглощения. Это говорит в пользу того, что в кристалле присутствуют неразличимые ионы самария (вариант Б). Этот вывод подтверждается также

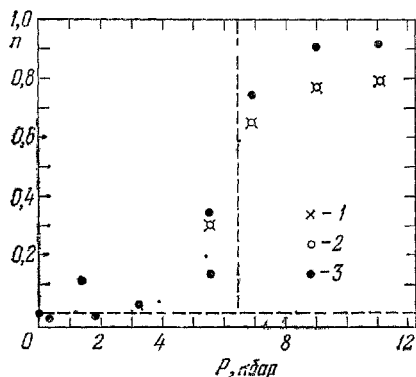


Рис. 17.  $n = f(P)$  для  $\text{SmS}^{186}$ .

Различные точки — обсчет данных для  $\delta$  в предположении наличия делокализованных  $d$ -электронов и несжимаемой (1) и сжимаемой (2) решетки, локализованных электронов и несжимаемой решетки (3).

и тем, что  $\Gamma$  не изменяется по абсолютной величине до и после фазового перехода \*). Таким образом, экспериментально удалось показать, что в фазе высокого давления  $\text{SmS}$  осуществляется вариант Б.

Из данных по  $\delta$  можно определить  $n$  (рис. 17) \*\*) (абсолютная величина  $n$  сильно зависит от модели, выбранной для расчета), а из  $\Delta\Gamma$  оценить время, связанное с конфигурационной флуктуацией.  $\tau_{\text{фл}}$  оказалось  $\leq 10^{-9}$  сек. Интересно отметить, что в диапазоне давлений 0—6,5 кбар в  $\text{SmS}$  наблюдается заметное изменение объема (см. рис. 6). Это могло быть связано с тем, что часть «больших» ионов  $\text{Sm}^{2+}$  переходит в «малые» ионы  $\text{Sm}^{3+}$  еще до наступления фазового перехода. Однако, как это видно из рис. 17,  $n \approx 0$  вплоть до значений  $\sim P_{\text{кр}}/2$ .

В табл. IV суммированы полученные из различных экспериментов значения нецелочисленной валентности иона  $\text{Sm}$  в металлической модификации  $\text{SmS}$  ( $a \approx 5,7 \text{ \AA}$  \*\*\*).

5) Данные по явлениям переноса и электронной составляющей теплоемкости. Сведения о зонной структуре металлической модификации можно получить из анализа экспериментальных данных по явлениям переноса и электронной составляющей теплоемкости ( $C_v$ )<sup>85, 102</sup> (рис. 18, а, б). Отметим ряд особенностей в поведении  $\rho(T)$ ,  $R_X(T)$  \*\*\*\*) <sup>102</sup> и  $C_v(T)$ <sup>85</sup>

а) Для полупроводниковой пленки ( $a = 5,97 \text{ \AA}$ ) с понижением температуры в интервале 1,5—300 °K наблюдается стандартный рост  $\rho$  и  $R_X$ .

б) У металлической пленки 1 с  $a = 5,7 \text{ \AA}$  (рис. 18, а)  $\rho(T)$  можно разбить на три области: первую — в интервале 1,5—(4—5) °K, вторую —

\*) Разброс значений  $\Gamma(P)$  в районе 6,5 кбар обусловлен приборным эффектом — неомогенностью давления в этой точке, что привело к сосуществованию в образце двух фаз: фазы низкого и высокого давления  $\text{SmS}^{186}$ .

\*\*) Реперами для оценки  $n$  служили экспериментальные значения для  $\delta$  полупроводниковой фазы  $\text{SmS}$  (конфигурация  $4f^6$ ,  $\delta = -0,72 \pm 0,04 \text{ м.м./сек.}$ ) и  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  (конфигурация  $4f^5$ ,  $\delta = -0,03 \pm 0,04 \text{ м.м./сек.}$ ).

\*\*\*). К настоящему времени известно уже более 20 металлов, в которых наблюдается нецелочисленная валентность РЗ иона (это фазы высокого давления  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$ ,  $\text{Ce}$  и существующие при нормальных условиях соединения:  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{CePd}_3$ ,  $\text{CeSn}_3$ ,  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{YbAl}_2$ ,  $\text{Th}_x\text{Ce}_{1-x}$ ,  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  и др.<sup>75</sup>). Этот класс соединений в литературе называют либо материалами со смешанной валентностью (mixed-valence compounds), либо материалами со смешанными конфигурациями (mixed-configuration compounds), иногда материалами с флуктуирующей валентностью (fluctuating-valence compounds) или материалами с флуктуирующей конфигурацией (fluctuating-configuration compounds).

\*\*\*\*) Измерения  $\rho(T)$  и  $R_X(T)$  выполнены на тонких пленках<sup>102</sup>.

30—300 °K. В первом и во втором участках  $\rho$  почти постоянно. Между участками имеется переходная область.

в) Для металлической пленки 2 ( $a = 5,63 \text{ \AA}$ ) наблюдается такая же картина, но различие между двумя плато  $\rho(T)$  здесь намного меньше и, кроме того, начиная с 200 °K, наблюдается рост  $\rho$  с повышением температуры (рис. 18, а).

г) Необычны данные для  $R_X$  этих металлических пленок. Расчет концентрации носителей тока в предположении, что каждый атом самария

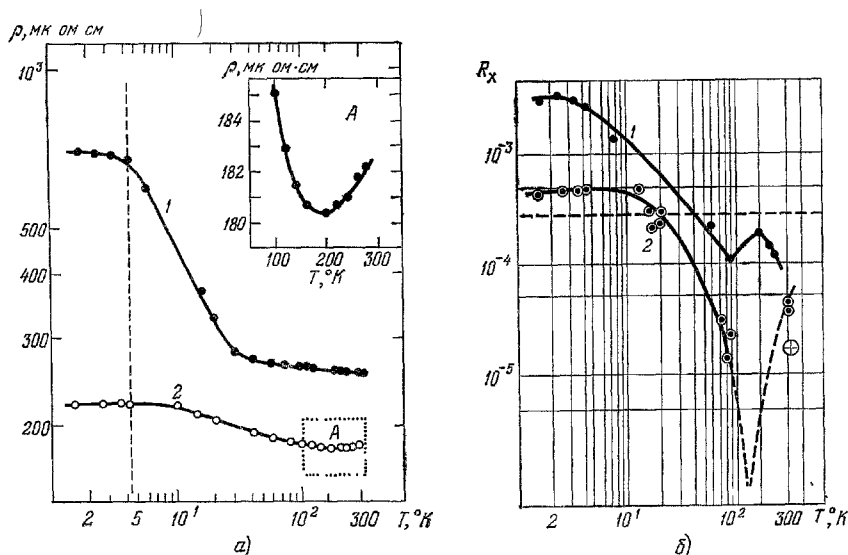


Рис. 18. Зависимость  $\rho(T)$  (а) и  $R_X(T)$  (б) металлических пленок SmS с различными постоянными решетки.

1 —  $a = 5,7 \text{ \AA}$ , 2 —  $5,63 \text{ \AA}$  <sup>102</sup> ( $R_X$  — в ед. см<sup>3</sup>/кул.).

даст один электрон в зону проводимости ( $N_0 = 4/a^3$ ), для этих пленок дает величину  $N_0 \approx 2,2 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . В области температур выше 20 °K (пленка 2) и 40 °K (пленка 1)  $N_X > N_0$ , где  $N_X$  — холловская концентрация, вычисленная по формуле  $N_X = 1/R_X e$ . (На рис. 18, б штриховой линией 3 проведена прямая, выше которой по  $R_X N_X < N_0$ , а ниже  $N_X > N_0$ .)

д) Для пленки 2 в области высоких температур наблюдается смена знака  $R_X$  с отрицательного на положительный (рис. 18, б).

е) В металлической фазе SmS ( $a = 5,7 \text{ \AA}$ ) наблюдается anomalously высокое значение  $C_v$  по сравнению с полупроводниковой модификацией <sup>85</sup>. При низких температурах общую теплоемкость  $C_{\text{общ}}$  можно представить в виде суммы  $C_v$  и решеточной составляющей  $C_p$ :  $C_{\text{общ}} = C_v + C_p = \gamma_0 T + bT^3$  ( $\gamma_0$  и  $b$  — постоянные).  $\gamma_0$  является функцией плотности состояний свободных электронов на уровне Ферми ( $\gamma_0$  и  $b$  определяются графически из зависимости  $C_{\text{общ}}/T = f(T^2)$ ). Для фазы высокого давления SmS  $\gamma_0$  оказалась anomalously большой,  $\sim 145 \text{ мдж/моль} \cdot \text{град}^2$  (например, для Si она равна  $0,69 \text{ мдж/моль} \cdot \text{град}^2$  <sup>82, 140</sup>).

В настоящее время нет общепринятой картины зонной структуры металлической фазы, объясняющей эти свойства. В работе <sup>102</sup> сделана попытка объяснить свойства металлической фазы с помощью следующей зонной схемы (рис. 19, а). Здесь широкая  $s$ -зона проводимости (образованная из состояний  $4f^6 6s$ ) пересекается узкой  $d$ -зоной (из состояний  $4f^5 5d$ ).

$4f^6$ -уровни совпадают с энергией Ферми и лежат в  $d$ -зоне. Вывод о совпадении энергий  $4f^6$ - и  $4f^5 5d$ -состояний делается из экспериментальных данных по поглощению света металлической пленкой  $\text{SmS}^{113, 179}$ , причем в  $^{113}$  наблюдается заметное уменьшение энергетической ширины  $d$ -состояния в металле по сравнению с полупроводником. Поэтому в  $^{102}$  считается, что  $d$ -зона узкая, а  $d$ -электроны локализованы вблизи иона.

Перенос заряда может осуществляться как  $s$ -, так и  $d$ -электронами. Поскольку время пролета электрона мимо отдельного иона самария  $\sim 10^{-15}$  сек, т. е. сравнимо или меньше  $\tau_{\text{фл}}$ , то электрон воспринимает  $f$ -оболочку иона самария в отдельных состояниях  $4f^6$  или  $4f^5$ , т. е. «замечает» флуктуации плотности электронного заряда и рассеивается на них. Это рассеяние не зависит от температуры (см. рис. 18, а, плато  $\rho(T)$  при 1,5–5 и 30–300 °К).

Скачкообразное уменьшение  $\rho$  в области температур 5–30 °К объясняется влиянием  $d$ -электронов.  $d$ -электрону для перехода на соседний

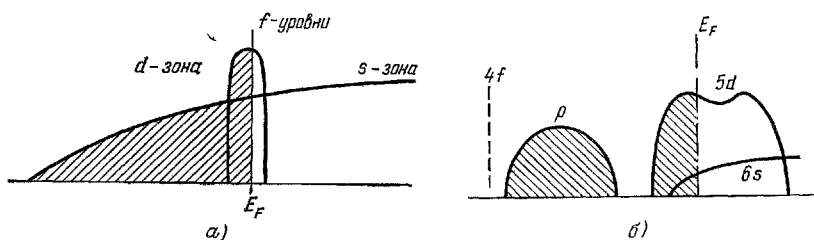


Рис. 19. а) Зонная схема металлической модификации  $\text{SmS}^{102}$ ; б) зонная схема металлов типа  $\text{Ln}^{3+}\text{S}^{83}$ .

ион самария нужно преодолеть потенциальный барьер высотой порядке 20 °К. При температурах значительно ниже 20 °К перескоки  $d$ -электронов от иона к иону носят туннельный характер; они дают малый вклад в электропроводность, которая в этой области температур определяется  $s$ -электронами и не зависит от температуры. При температурах выше  $\sim 20$  °К барьер перестает чувствоваться и движение  $d$ -электронов приобретает обычный зонный характер. Они начинают вносить заметный вклад в электропроводность. Поэтому при  $T > 20$  °К электросопротивление становится меньше. Таким образом, объясняется скачок  $\rho(T)$  при 5–30 °К и его независимость от  $T$  ниже и выше этой области температур.

Предложенная модель объясняет и температурную зависимость  $R_x$ . При низких температурах подвижность  $d$ -электронов намного меньше подвижности  $s$ -электронов. Таким образом, вклад  $d$ -электронов в эффект Холла пренебрежимо мал, и  $N_x$  является концентрацией лишь  $s$ -электронов. При высоких температурах подвижности  $s$ - и  $d$ -электронов становятся сравнимыми и  $R_x$  уже следует рассматривать в рамках двухзонной модели.

Зонная схема (рис. 19, а) позволяет объяснить также и различие  $\rho(T)$  металлических образцов с  $a = 5,7$  и  $5,63$  Å. В последнем случае число электронов в состояниях  $4f^6$  мало, но в нем также имеются  $s$ - и  $d$ -электроны, причем и тех и других больше, чем в  $\text{SmS}$  с  $a = 5,7$  Å. Поэтому при низких температурах механизм электропроводности у обоих образцов аналогичен. При высоких температурах меньший вклад «дефектов» (флуктуаций плотности заряда) в пленке с  $a = 5,63$  Å может привести к тому, что обычный металлический характер рассеяния электронов начинает конкурировать с дефектным. Этим может объясняться наблюдающийся выше 200 °К рост  $\rho(T)$ .

В рамках зонной модели рис. 19, а находит объяснение и большая абсолютная величина  $\gamma_0$ , связанная с большой плотностью состояний на уровне Ферми. Однако в рассмотренной зонной схеме имеется некоторая неопределенность, возникающая из-за отсутствия прямых экспериментов (имеются лишь косвенные доказательства, см. <sup>102</sup>), указывающих на местоположение по энергии  $s$ -зоны.

В заключение этой главы отметим, что зонная структура металлической модификации SmS коренным образом отличается от зонной схемы металлов-моносulfидов трехвалентных РЗЭ <sup>83</sup> (рис. 19, б).

## 5. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ SmS

К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал, посвященный твердым растворам на основе SmS <sup>17-19, 81-84, 113, 116, 119, 124-156, 185-188, 193-195, 198-208</sup>. В настоящем обзоре мы не имеем возможности подробно остановиться на всех перечисленных выше работах. Мы рассмотрим экспериментальные данные лишь для систем  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ , которые являются типичными представителями обсуждаемого класса материалов. Имеющиеся результаты сгруппируем в три раздела. В первом рассмотрим данные, относящиеся к фазовым переходам, во втором — эксперименты, которые подтверждают наличие нецелочисленной валентности ионов самария, и в третьем обсудим работы, из анализа которых делаются выводы о зонной структуре этих материалов.

### а) Фазовые переходы полупроводник—металл и металл — полупроводник

Переход в металлическую модификацию во всех исследованных твердых растворах на основе SmS происходит при определенной критической концентрации допирующей компоненты  $x_{\text{кр}}$  (рис. 20, 21).  $x_{\text{кр}}$  для

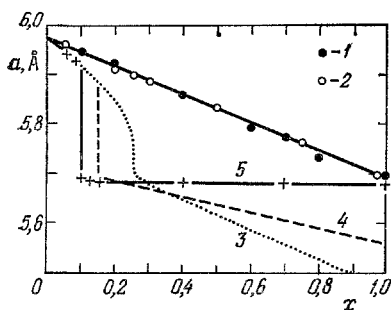


Рис. 20. Зависимость  $a$  от  $x$  для разных твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}^{203}$ .  $\text{M}^{2+}$ : 1 — Ca, 2 — Yb;  $\text{M}^{3+}$ : 3 — Y, 4 — Gd;  $\text{M}^{4+}$ : 5 — Th.

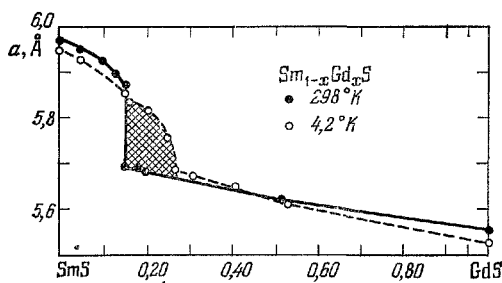


Рис. 21. Зависимость постоянной решетки от  $x$  в системе твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}^{81, 124}$ .

$\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  составляет соответственно 0,15 и 0,16. При этом параметр кристаллической решетки сначала плавно уменьшается с ростом  $x$ , а затем при достижении критической концентрации резко падает до величины  $\sim 5,7-5,68$  Å. В точке  $x_{\text{кр}}$  происходит смена цвета вещества с черного на золотисто-желтый и, как правило, резко изменяются многие физические параметры (кинетические коэффициенты, магнитная восприимчивость,  $\mathcal{R}$  и др.). Тип структуры (NaCl) при этом сохраняется. Необходи-

димым, но недостаточным условием для осуществления фазового перехода (так называемого «химического коллапса») в таких твердых растворах является присутствие в решетке большего по сравнению с серой (например, As) или меньшего по сравнению с Sm (Gd, Y, Th и др.) иона допирующей компоненты, которая выступает в качестве «внутреннего пресса». Как уже отмечалось в начале обзора, необходимо, чтобы допирующее соединение имело зону проводимости, подобную SmS<sup>82, 203 \*</sup>).

Важным условием для химического коллапса является также наличие достаточной концентрации носителей тока в зоне проводимости (см. ниже обсуждение зонной структуры).

Замещение Sm на  $\text{Ln}^{3+}$  приводит к уменьшению критической величины внешнего гидростатического давления  $P_{\text{кр}}$ , при котором происходит

переход вещества в металлическое состояние. При этом величина «внутреннего решеточного давления» возрастает от нуля при  $x = 0$  до 6,5 кбар при  $x_{\text{кр}}$ . Для примера рассмотрим систему  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  (рис. 22)<sup>81</sup>. При снятии давления образцы с  $x = 0,1$  возвращаются к первоначальному виду, в то время как образцы с  $x = 0,13; 0,14$  и  $0,15$  остаются золотисто-желтыми вплоть до атмосферного давления<sup>81, 193 \*\*</sup>). Они возвращаются к первоначальному виду лишь после соответствующего отжига

Т а б л и ц а V

Состав	Температура перехода от «золотой» к «черной» фазе, °C
$\text{Sm}_{0,87}\text{Gd}_{0,13}\text{S}$	140
$\text{Sm}_{0,86}\text{Gd}_{0,14}\text{S}$	220
$\text{Sm}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{S}$	350

(табл. V)<sup>81</sup>. В металлической «золотой» фазе твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$  для ограниченной области составов  $x_{\text{кр}} \leq x \leq x_{\text{гр}}$  ( $0,16 \leq x \leq 0,27$  для  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  — заштрихованная область на рис. 21 и  $0,15 \leq x \leq 0,3-0,4$  в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ) обнаружены изоструктурные (NaCl — NaCl) фазовые переходы металл-полупроводник (полуметалл): а) скачкообразный — при охлаждении до 80—200 °K и б) постепенный — при нагревании до 600—900 °K.

При этом наблюдается смена цвета материала с золотисто-желтого на черный (плазменный минимум при понижении температуры сдвигается в сторону меньших энергий, рис. 23), увеличение постоянной решетки (рис. 24), резкое изменение многих физических свойств. В некоторых твердых растворах низкотемпературный фазовый переход сопровождается «взрывом» — растрескиванием кристалла или превращением его в порошок<sup>\*\*\*</sup>). Фазовые переходы обратимы. При повышении  $T$  в случае низкотемпературного и понижении ее в случае высокотемпературного фазового перехода черные кристаллы (или образовавшийся порошок) вновь приобретают золотисто-желтый цвет. Низкотемпературный фазовый переход обладает большим гистерезисом в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ <sup>81, 152</sup>; он отсутствует у некоторых составов системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  ( $x = 0,19; 0,23$ )<sup>146</sup>. Составы вблизи  $x_{\text{кр}}$  (со стороны «золотой» фазы) обладают рядом специфических особенностей<sup>146</sup>. На рис. 25 приведены фазовые  $T$  —  $x$ -диаграммы для двух рассмотренных твердых растворов ( $B$  и  $G$  — области, соответствующие «черной» и «золотой» фазам)<sup>81, 146</sup>.

\*) Химический коллапс отсутствует в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$ <sup>203</sup> (рис. 20), хотя его можно было бы ожидать, исходя из величин постоянных решеток CaS и YbS.

\*\*) Возможно, что, так же как и в фазе высокого давления SmS, здесь наблюдается гистерезис  $\sim 4$  кбар, но, так как для этих составов  $P_{\text{кр}} < 4$  кбар, «золотая» фаза сохраняется при атмосферном давлении.

\*\*\*) Метастабильная металлическая модификация  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ , получающаяся при гидростатическом сжатии составов с  $x = 0,13 - 0,15$ , также испытывает «взрывной» низкотемпературный фазовый переход.

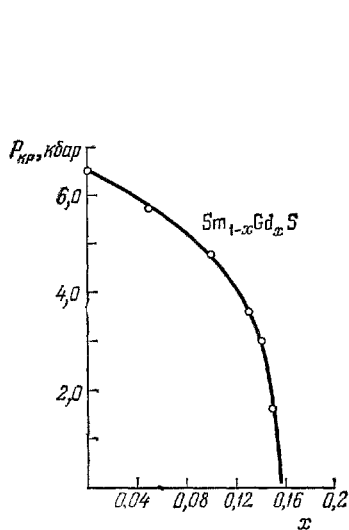


Рис. 22. Зависимость  $P_{кр}$  от  $x$  в системе  $Sm_{1-x}Gd_xS$  <sup>81,124</sup>.

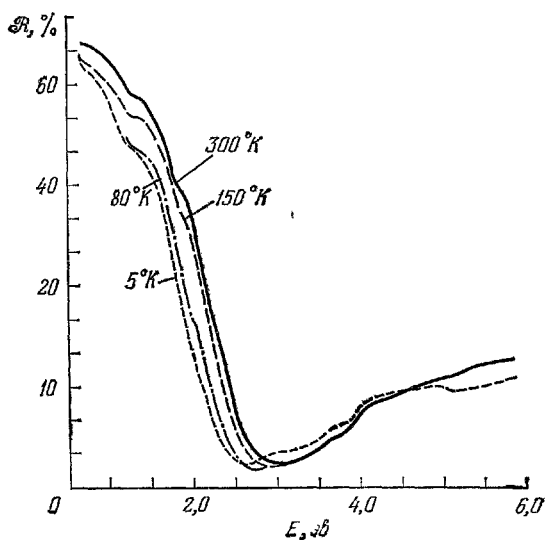


Рис. 23. Зависимость коэффициента отражения от энергии фотонов при разных температурах для состава  $Sm_{0.72}Y_{0.28}S$  <sup>83</sup>.

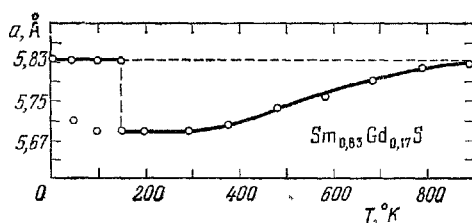


Рис. 24. Зависимость  $a(T)$  для состава  $Sm_{0.88}Gd_{0.17}S$  <sup>81,124</sup>.

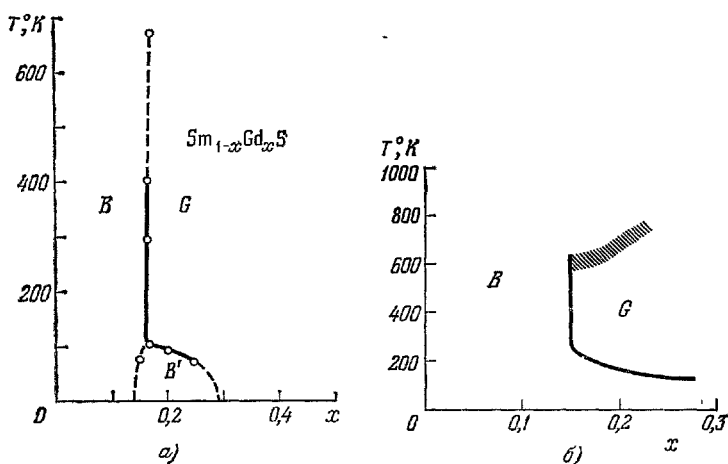


Рис. 25. Фазовые  $T-x$ -диаграммы для  $Sm_{1-x}Gd_xS$  (а) <sup>81</sup> и  $Sm_{1-x}Y_xS$  (б) <sup>146</sup>.  
B — «черная» фаза, G — «золотая» фаза.

### б) Металлическая модификация.

Экспериментальные данные, подтверждающие наличие нецелочисленной валентности иона Sm

Для определения валентного состояния иона Sm в твердых растворах используются те же методы, которые применялись и в случае SmS (исследование постоянной решетки и мёсбауэровских спектров, измерение смещений рентгеновских  $K$ -линий, магнитная восприимчивость). Дополнительно были применены две методики по исследованию рентгеновских

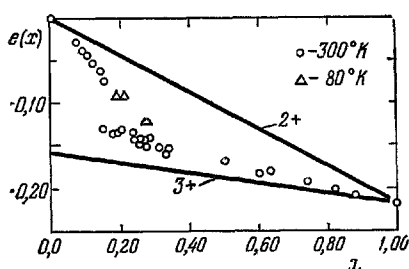


Рис. 26. Зависимость  $e(x)$  для  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}^{82}$ .

198–204, 205–208 и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров<sup>205</sup>.

1) Постоянная кристаллической решетки,  $\Delta V/V_0 = f(x)$ . Валентное состояние ионов Sm в твердых растворах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x^{3+}\text{S}$  можно определить с помощью линейной интерполяции между измеренными на опыте значениями  $a(x)$  и расчетными теоретическими прямыми  $e(x)$ , соответствующими валентности иона  $\text{Sm } 2+$  и  $3+$ <sup>82</sup> (рис. 26, в формуле для  $e(x)$ ,  $a_0$  — по-

стоянная решетки SmS). Такой метод позволяет оценить порядок величины валентности Sm (см. ниже рис. 30, данные для системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ). Аналогичные значения получены и для  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ .

2) Магнитная восприимчивость. Сравнение  $\chi(T)$  твердых растворов и SmS проще проводить на примере  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ , поскольку ионы Y немагнитны. Наблюдается полная идентичность в зависимости

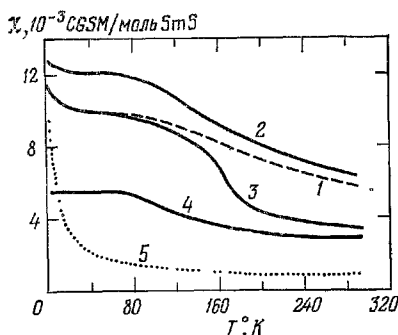


Рис. 27. Температурная зависимость  $\chi$  для системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}^{146}$  (1—4).  $x = 0$  (1), 0,12 (2), 0,23 (3), 0,88 (4),  $\text{Pd}_8\text{Sm}$  (5) (с  $\text{Sm}^{3+}$ ).

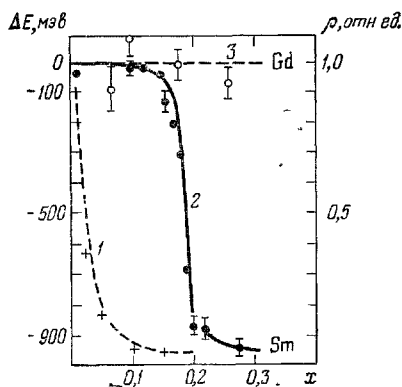


Рис. 23. Смещение  $K_{81}$ -линий Sm (2), Gd (3) и  $\rho$  (1) в зависимости от  $x$  в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}^{195}$ .

$\chi$  от  $T$  фазы высокого давления SmS и химически коллапсированной «золотой» модификации  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  (ср. рис. 13 и 27)<sup>146</sup>, из чего можно заключить, что Sm в этих фазах находится в одном и том же (или близком) валентном состоянии.

3) Измерение смещений рентгеновских  $K$ -линий. На рис. 14 (кривая 3) приведены значения смещений рентгенов-



ских  $K$ -линий для химически коллапсированной металлической фазы  $\text{Sm}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{S}$  <sup>193</sup>. Видно, что эффективная валентность  $\text{Sm}$  в этой фазе равна его валентности в фазе высокого давления  $\text{SmS}$  и составляет  $2,63 \pm 0,03^*$ . На том же рисунке представлены данные для «черной» фазы  $\text{Sm}_{0,82}\text{Gd}_{0,18}\text{S}$ , полученной в результате низкотемпературного фазового перехода (при охлаждении образца до  $77^\circ\text{K}$ ). Валентность ионов  $\text{Sm}$  в такой фазе составила  $2,08 \pm 0,01$ . В <sup>195</sup> было впервые убедительно доказано, что валентность иона  $\text{Gd}$  в твердом растворе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  (и  $\text{Nd}$  в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ ) в пределах ошибки эксперимента не меняется (рис. 28) <sup>\*\*</sup>.

4) Исследование мёссбауэровских спектров. Большое сходство между металлической модификацией  $\text{SmS}$  и фазой, полученной с помощью химического коллапса в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ , наблюдается и при исследовании мёссбауэровских спектров (см. рис. 15) <sup>186</sup>: наличие одного максимума на кривой поглощения, та же предельная величина  $\tau_{\text{фл}}$ , близкие значения для эффективной валентности ионов  $\text{Sm}$  и т. д. Как и в случае металлической фазы  $\text{SmS}$ , данные по исследованию мёссбауэровских спектров (и магнитной восприимчивости) коллапсированной фазы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  указывают на наличие смешанной валентности ионов  $\text{Sm}$ .

5) Исследование рентгеновских фотоэмиссионных спектров. Суть метода состоит в облучении фотонами с энергией в несколько киловольт твердого тела и фиксировании распределения энергии вышедших электронов <sup>75</sup>. Для примера на рис. 29 приведены данные для металлической фазы состава  $\text{Sm}_{0,81}\text{Y}_{0,19}\text{S}$  <sup>207</sup>. В качестве реперов исследовались кристаллы  $\text{YS}$  (без  $4f$ -электронов),  $\text{SmS}$  (полупроводниковая модификация,  $\text{Sm}^{3+}$ ),  $\text{SmAs}$  (с  $\text{Sm}^{3+}$ ). Как видно из рисунка, в  $\text{Sm}_{0,81}\text{Y}_{0,19}\text{S}$  присутствуют пики, соответствующие  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ .

При понижении температуры отношение  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$  уменьшается. Определение доли  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{2+}$  в исследуемом твердом растворе осложняется необходимостью правильно учитывать достаточно большой фон (см. рис. 29). Приходится также постулировать, что свойства поверхности

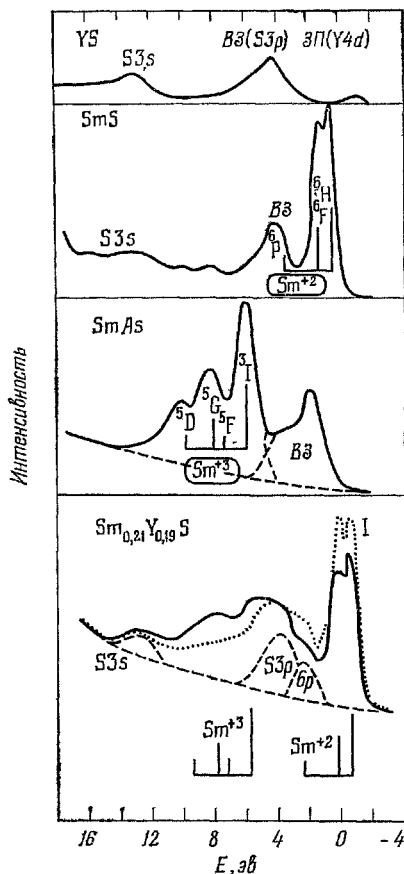


Рис. 29. Рентгеновские фотоэмиссионные спектры  $\text{YS}$ ,  $\text{SmS}$  (полупроводниковая фаза,  $\text{Sm}^{2+}$ ),  $\text{SmAs}$  (с  $\text{Sm}^{3+}$ ) и  $\text{Sm}_{0,81}\text{Y}_{0,19}\text{S}$  при  $296^\circ\text{K}$  (сплошные кривые),  $I$  —  $110^\circ\text{K}$  <sup>207</sup>.  $\text{Bz}$  — валентная зона,  $3\text{П}$  — зона проводимости.

<sup>\*</sup>) С помощью этой же методики в работе <sup>194</sup> была определена эффективная валентность ионов  $\text{Sm}$  в  $\text{Sm}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{S}$ . Она оказалась равной  $2,64 \pm 0,03$ .

<sup>\*\*</sup>) В работе <sup>195</sup> была замечена интересная особенность в  $\rho(x)$   $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ : спад  $\rho$  заканчивался задолго до начала фазового перехода (рис. 28). В статье <sup>196</sup> делается предположение, что наличие проводящей примеси (в данном случае  $\text{Gd}$ ) при достижении определенной концентрации, может вызвать резкое уменьшение  $\rho$  за счет эффекта «протекания».

(которые исследуются в данном эксперименте) и объема кристалла идентичны. Результаты расчета эффективной валентности ионов Sm в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  приведены на рис. 30. В исследованных спектрах хорошо разрешаются пики, соответствующие  $4f^6$ - и  $4f^5$ -конфигурациям иона Sm.

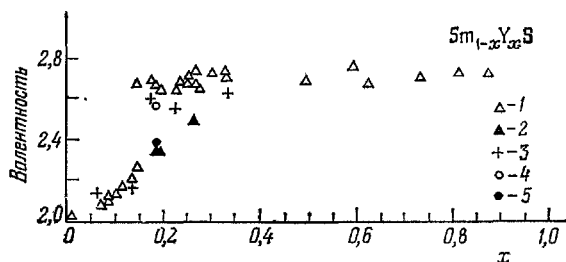


Рис. 30. Эффективная валентность ионов Sm в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ <sup>82</sup>, определенная из ряда экспериментов.

1, 2 — из данных по постоянной решетки при температурах соответственно 293 и 80 °K; 3 — из мёсбауэровских спектров; 4, 5 — из исследования рентгеновских фотоэмиссионных спектров при 293 и 110 °K.

Поскольку время измерения в данном эксперименте  $\sim 10^{-16}$  сек, то, с учетом данных по исследованию мёсбауэровских спектров, можно считать, что величина  $\tau_{\text{фл}}$  лежит в интервале  $10^{-9}$ — $10^{-16}$  сек.

6) Исследование механических характеристик. В работах<sup>141, 143</sup> в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  был измерен модуль всесторонней объемной упругости  $B$  ( $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ). При значении  $x_{\text{кр}}$   $B \rightarrow 0$ . «Мягкость» металлической фазы (при  $x \geq x_{\text{кр}}$ ) указывает на наличие смешанной валентности ионов Sm в этих составах<sup>143</sup>.

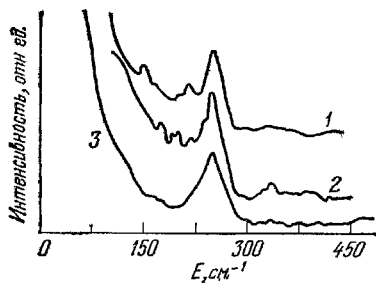


Рис. 31. Спектры комбинационного рассеяния света<sup>148</sup>.

1 — 300 °K («золотая фаза»); 2, 3 — 77 и 2 °K («черная фаза».)

данные для «золотой» ( $T = 300$  °K) и «черной» ( $T = 77$  и 2 °K) фаз  $\text{Sm}_{0.77}\text{Y}_{0.23}\text{S}$ . Последняя образуется в результате низкотемпературного фазового перехода. Как видно из рисунка, при переходе от «золотой» к «черной» модификации спектры комбинационного рассеяния не изменяются.

### в) Особенности зонной структуры

На первом этапе исследования твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$  металлическую модификацию ( $x_{\text{кр}} \leq x \leq x_{\text{гб}}$ ) полностью отождествляли с фазой высокого давления SmS. Однако при более детальном исследовании твердых растворов оказалось, что дело обстоит несколько иначе. Наряду с, большим количеством фактов, указывающих на общность этих фаз:

одинаковый характер температурной зависимости магнитной восприимчивости (для твердых растворов с немагнитной допирующей компонентой), одинаковые постоянные решетки, близкие значения эффективной валентности для ионов Sm, подобные оптические характеристики и др., металлическая фаза твердых растворов из-за наличия в ее решетке «посторонних» ионов ( $\text{Ln}^{3+}$ , As и др.) обладает рядом специфических особенностей, отсутствующих в фазе высокого давления SmS. Эти особенности обнаруживаются в явлениях переноса, структуре зоны проводимости, наличии

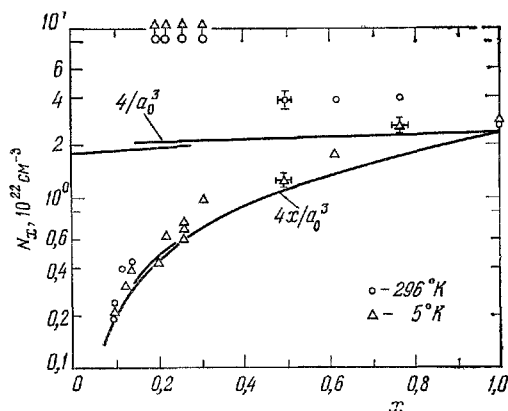


Рис. 32. Зависимость холловской концентрации от состава в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ <sup>82</sup>.

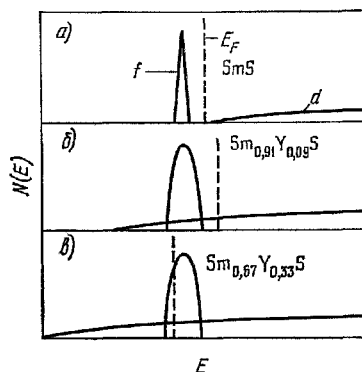


Рис. 33. Схематическое изображение плотности состояний от энергии для  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ <sup>82,140</sup>.

низкотемпературного и высокотемпературного фазовых переходов, в ме́сбауэровских спектрах и т. д.<sup>75, 83, 119, 142, 186</sup>. Различен и механизм фазового перехода, возникающего при гидростатическом сжатии (SmS) и увеличении концентрации легирующей компоненты ( $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}^{3+}\text{S}$ ) (подробнее см. ниже). Большую роль в конструировании зоны проводимости  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}^{3+}\text{S}$  играют ионы  $\text{Ln}^{3+}$ . Они являются: а) источниками электронов и б) несут основную ответственность за уменьшение зазора между локализованными  $4f$ -уровнями и дном зоны проводимости<sup>82, 142</sup>. Модель зоны проводимости  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  (типичного представителя из системы твердых растворов на основе SmS) строилась (с учетом ряда приближений) на основе экспериментальных данных по явлениям переноса<sup>82, 142</sup> и затем была качественно подтверждена экспериментами по исследованию оптических свойств<sup>83, 133</sup>, электронной компоненты теплоемкости<sup>82, 140</sup> и др. Как конструировалась эта модель? Экспериментальные значения  $R_x$  для «черной» фазы ( $x \leq 0,17$  при 300 °K и  $\leq 0,4$  при 5 °K) и составов, близких к YS, можно описать в рамках однозонной модели (рис. 32). Здесь  $N_x = 1/R_x e$  — холловская концентрация, полученная на эксперименте;  $4/a^3$  — концентрация, вычисленная из рентгеновской плотности;  $4x/a^3$  — электронная плотность, обусловленная лишь электронами Y. Большое отклонение от однозонной модели наблюдается для  $0,17 \leq x \leq 0,4$ . Такое поведение удается объяснить с помощью зонной модели, представленной на рис. 33<sup>82, 142</sup>, в которой рассматривается изменение с ростом  $x$  взаимного расположения двух подзон с большой и малой плотностью состояний ( $f$ - и  $d$ -подзоны \*).

\*) В<sup>82, 142</sup> для простоты предполагается, что в системе имеется одна общая  $d$ -зона и что  $d$ -электроны от  $f^5d$ -конфигурации Sm и  $d$ -зоны Y эквивалентны. В модели не рассматривается  $s$ -зона.

При добавлении Y ( $\text{Sm}_{0,91}\text{Y}_{0,09}\text{S}$ ) концентрация носителей тока возрастает. Из-за того, что постоянная решетки уменьшается, зона проводимости движется навстречу  $f$ -уровням, которые входят в  $d$ -зону и из-за  $f-d$ -взаимодействия расширяются в узкую зону<sup>75</sup>. Из-за того, что зона заполнена  $d$ -электронами Y,  $E_F$  лежит выше  $f$ -зоны. В этой ситуации Sm остается двухвалентным, а  $R_X$  дает концентрацию электронов лишь  $d$ -зоны (см. рис. 32). Цвет образцов остается черным, так как плазменный минимум еще расположен в инфракрасной области (рис. 34, а). Переменная валентность ионов появляется в составах, у которых  $E_F$  пересекает  $f$ - и  $d$ -состояния (случай  $\text{Sm}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{S}$ ). Теперь  $R_X$  уже не удастся описать в рамках простой зоны. Цвет образцов становится золотым, так как с ростом концентрации  $d$ -электронов плазменный минимум смещается в видимую область спектра (рис. 34, б). При понижении температуры зонная схема составов с  $0,17 \leq x \leq 0,4$  принимает вид, характерный для случая б рис. 33. Для YS  $f$ -уровни отсутствуют, а для GdS — расположены ниже  $p$ -зоны (см. рис. 19, б) и не принимают участия в конструировании зоны проводимости, поэтому  $R_X$  хорошо описывается в рамках однозонной модели (см. рис. 32). Несколько сложнее интерпретировать зонную схему при переходе от составов  $x \geq 0,4$  к  $x = 1$ . Качественно зонная картина рис. 33 подтверждается экспериментальными результатами по спектрам отражения, электропроводности и низкотемпературной теплоемкости.

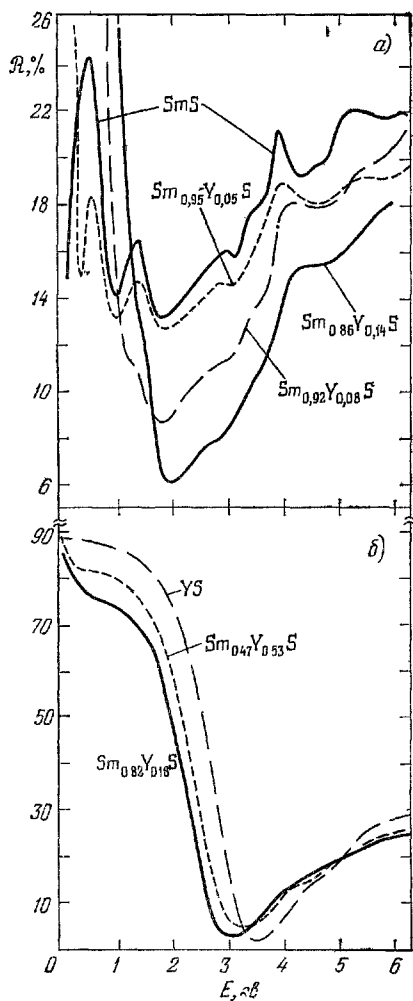


Рис. 34. Зависимость  $R$  от энергии фотонов в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}^{83}$ .

а) «Черная фаза», б) «золотая фаза».

### г) Анализ данных по спектрам отражения и электропроводности

Информацию о взаимном расположении  $4f$ -уровней и  $E_F$  можно получить из данных о времени рассеяния носителей тока при нулевой частоте

те  $\tau_0$ .  $\tau_0$  рассчитывается из электропроводности, измеренной на постоянном токе  $\sigma$ , и плазменной частоты  $\omega_p$  и описывает процессы рассеяния в области  $\pm kT$  вокруг  $E_F$ <sup>83, 133</sup> (рис. 35). При  $x < x_{кр}$  («черная фаза»)  $\tau_0$  не сильно зависит от  $x$  (см. рис. 33, б), затем резко уменьшается в точке  $x_{кр}$ . Это указывает на появление сильного резонансного рассеяния электронов проводимости на  $E_F$  (см. рис. 33, в). Для  $x = 0,25$   $\tau_0$  возрастает при охлаждении до 4 °K и достигает значения, характерного для

«черных» образцов с  $x < x_{кр}$  (см. рис. 33, б) (при охлаждении имеет место низкотемпературный фазовый переход). Линейный рост  $\tau_0$  к YS происходит из-за уменьшения числа резонансных состояний Sm.

д) Данные по теплоемкости  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$

Для металлической фазы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  ( $0,17 \leq x \leq 0,4$ ) из данных по теплоемкости при низких температурах<sup>82, 140</sup> найдено большое значение  $\gamma_0$  (табл. VI), что указывает на большую величину плотности состояний на уровне Ферми.  $\gamma_0$  мала для «черной» фазы ( $0,17 \leq x$ ) и YS. Это хорошо коррелирует с зонной схемой рис. 33, б, в.

В заключение экспериментального раздела настоящего обзора попытаемся сформулировать основные требования, предъявляемые к теории рассматриваемого вопроса.

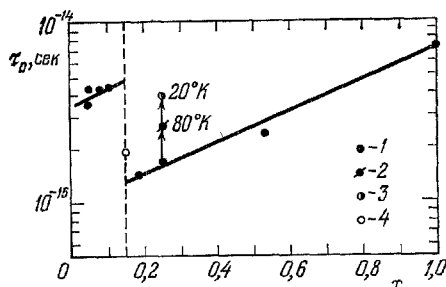


Рис. 35. Зависимость  $\tau_0$  от  $x$  в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ <sup>82, 134</sup>.  
1 — 296 °К, 2 — 80 °К, 3 — 20 °К, 4 — SmS (фаза высокого давления)

Таблица VI

Значения  $\gamma_0$  для системы твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ <sup>124</sup>

Состав	$\gamma_0$ , мдж/моль·град <sup>2</sup>	Состав	$\gamma_0$ , мдж/моль·град <sup>2</sup>
SmS	$0 \pm 1$	$\text{Sm}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{S}$	$50 \pm 5$
$\text{Sm}_{0,91}\text{Y}_{0,09}\text{S}$	$2 \pm 1$	YS	$4 \pm 1$
$\text{Sm}_{0,77}\text{Y}_{0,23}\text{S}$	$14 \pm 5$		

Теория должна:

- 1) дать картину фазового перехода полупроводник-металл в  $\text{SmX}$  при гидростатическом сжатии;
- 2) объяснить причины, приводящие к скачкообразному фазовому переходу в SmS и постепенному в SmSe и SmTe;
- 3) объяснить фазовый переход в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$  при  $x_{кр}$ ;
- 4) объяснить низкотемпературный и высокотемпературный фазовый переход металл-полупроводник в твердых растворах на основе SmS и, наконец,
- 5) объяснить причину возникновения и теоретически обосновать явление переменной валентности в металлической модификации SmS и твердых растворов на его основе.

Ответы на некоторые из поставленных здесь вопросов мы попытаемся дать в гл. 6.

## 6. ОБЗОР ТЕОРИЙ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В SmS

Фазовый переход, происходящий в SmS под давлением 6,5 кбар, характеризуется скачкообразным увеличением числа электронов проводимости до металлической величины, т. е. около одного электрона на ион самария. Все теории исходят из того, что электрон переходит в зону проводимости из  $4f^6$ -оболочки после того, как энергия  $4f^6$ -состояния под

действием давления сравнивается с энергией дна зоны проводимости, образованной из состояния  $4f^5 +$  электрон в  $6s$ - или  $5d$ -, или в гибридизированном  $6s5d$ -состоянии. Эта энергетическая щель при нормальном давлении должна составлять несколько сотых эв, чтобы она могла захлопнуться при 6,5 кбар и обычном значении потенциала деформации порядка нескольких эв.

Мотт<sup>62</sup> предположил, что при наличии щели возбужденные состояния носят экситонный, не токопроводящий характер, а при захлопывании щели и росте концентрации экситонов они перекрываются и образуют зону проводимости.

Подчеркнем, что в металлической фазе зона проводимости существенно отличается от зоны проводимости в полупроводнике, образованной из состояний  $4f^6 6s$ . Поэтому энергетическая щель между  $f$ -уровнями и зоной проводимости в полупроводнике не равна щели, которую нужно преодолеть для возникновения фазового перехода.

Таким образом, сжатие приводит к возникновению в SmS фазового перехода. Теперь нужно понять, почему этот переход осуществляется скачком и почему в конечном состоянии число электронов проводимости на ион самария оказывается нецелочисленным (так же, как и число  $f$ -электронов).

Что касается нецелочисленной валентности, то она не является исключительным явлением. Зона проводимости во многих металлах, особенно в переходных, перекрывается с другими зонами, гибридируется с ними и электрон может принадлежать одновременно двум зонам. При этом эффективное число электронов в определенной зоне на один атом оказывается нецелым. В SmS и других редкоземельных соединениях нецелочисленная валентность означает, что в ионе Sm имеется дробное число локализованных  $f$ -электронов. Это происходит в случае, если энергия  $f$ -электронов лежит выше дна зоны проводимости. Тогда часть  $f$ -электронов заполняет состояния в зоне проводимости ниже  $f$ -уровня, а остальные электроны находятся на  $f$ -уровне, который, таким образом, совпадает с энергией Ферми  $E_F$ . Взаимодействие  $f$ -электронов с электронами зоны проводимости приводит к гибридизации — уровень  $f$ -электронов расширяется в полосу, в которой волновая функция электрона  $\psi$  состоит из двух слагаемых  $a\psi_f + b\psi_{\text{пров}}$ , описывающих локализованное состояние ( $\psi_f$ ) и делокализованное, проводящее ( $\psi_{\text{пров}}$ ). Из-за локализованности  $f$ -состояния гибридизация приводит к уширению не больше  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  эв, так что внутри зоны проводимости имеется узкая полоса большой плотности электронных состояний, имеющих локализованный характер. Уровень Ферми не может находиться выше этой полосы, так как полное число  $f$ -состояний равняется числу электронов; поэтому уровень Ферми может находиться либо внутри этой полосы, либо ниже ее. В первом случае мы имеем состояние с нецелочисленной валентностью. Будет ли оно устойчивым?

Для решения этого вопроса нужно рассмотреть энергию кристалла. Так как  $f$ -оболочка локализована в глубине иона, то изменение межионных расстояний в кристалле при сжатии мало влияет на ее энергию, так что уменьшение запрещенной зоны происходит вследствие опускания вниз дна зоны проводимости. Если  $n$  электронов перешли в зону проводимости, то энергия равна

$$E = \mathcal{E}_g n + A n^{5/3}, \quad (1)$$

где  $\mathcal{E}_g$  — расстояние от  $f$ -уровня до дна зоны проводимости,  $A n^{5/3}$  — энергия электронов, распределенных по Ферми в зоне проводимости,  $n$  — концентрация электронов в зоне проводимости в расчете на один ион

самария,

$$A = \frac{35/3 \pi^{4/3} \hbar^2}{25/35 m^* a^2} \quad (2)$$

где  $m^*$  — эффективная масса,  $a$  — постоянная решетки SmS. Ясно, что если  $\mathcal{E}_g > 0$ , т. е.  $f$ -уровни лежат ниже дна зоны проводимости, то  $E$  имеет минимум при  $n = 0$  и все электроны лежат на  $f$ -уровнях. При сжатии величина  $\mathcal{E}_g$  уменьшается и достигает нуля, а затем становится отрицательной. При этом дно зоны проводимости опускается ниже  $f$ -уровней и  $E$  имеет минимум при  $n > 0$ , причем по мере дальнейшего сжатия  $n$  плавно увеличивается, достигая единицы. Это соответствует плавному фазовому переходу.

Чтобы объяснить скачкообразный фазовый переход, нужно к выражению для энергии (1) добавить «ускоряющие» члены, т. е. такие, которые с ростом  $n$  уменьшали бы энергию быстрее, чем она возрастает за счет члена  $An^{5/3}$ . Фаликов, Кимбалл и Рамирец<sup>209, 210</sup> предложили учесть взаимное кулоновское притяжение электронов проводимости и дырок, оставшихся в  $f$ -оболочках, что дает в энергии член вида  $(-Bn^2)$ . Таким образом, в их модели

$$E = \mathcal{E}_g n + An^{5/3} - Bn^2. \quad (3)$$

Когда величина  $\mathcal{E}_g$  становится отрицательной, эта функция имеет два экстремума — минимум при меньшем и максимум при большем значении  $n$ , что соответствует плавному фазовому переходу. Однако при дальнейшем сжатии оба экстремума сближаются, образуют точку перегиба и функция  $E(n)$  становится монотонно убывающей, так что устойчивое состояние достигается при  $n = 1$ . Условие этого:

$$\frac{dE}{dn} = \mathcal{E}_g + \frac{5}{3} An^{2/3} - 2Bn = 0, \quad (4)$$

$$\frac{d^2E}{dn^2} = \frac{10}{9} An^{-1/3} - 2B = 0.$$

Значение  $\mathcal{E}_g$ , при котором это происходит,

$$\mathcal{E}_g = - \sqrt[3]{\frac{5AB^2}{9}}$$

и

$$n = \left( \frac{5A}{9B} \right)^3.$$

Такая модель описывает скачкообразный фазовый переход, но не может описать нецелочисленной валентности после фазового перехода.

До сих пор мы не учитывали упругости решетки, как бы считая ее несжимаемой. Но ввиду сильного изменения объема при фазовом переходе ясно, что сжимаемостью решетки пренебрегать нельзя и нужно в качестве условия устойчивости рассматривать требование положительного знака сжимаемости:

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = \frac{1}{V} \left( \frac{d^2E}{dV^2} \right)^{-1} > 0, \quad (5)$$

$$(\beta > 0, \text{ т. е. } d^2E/dV^2 > 0),$$

где  $V$  — объем, а  $P$  — давление. Такой подход развит в работах<sup>24, 45, 51, 77</sup>. Причем Хирст<sup>45</sup> пренебрег вкладом Фаликова и Кимболла, указав на то, что электрон-дырочное взаимодействие в металлической фазе SmS должно быть сильно ослаблено из-за экранирования электронами проводимости. Так же поступил и Джефферсон<sup>51</sup>, добавив к аргументу Хирста,

что из-за противоположной четности  $f$ - и  $d$ - (или  $s$ -) волновых функций электрона и центрально-симметричного положения иона Sm в решетке SmS матричный элемент кулоновского взаимодействия между этими состояниями равен нулю. В энергию нужно явно ввести члены, зависящие от объема решетки. Будем считать, что  $\mathcal{E}_g$  линейно зависит от объема  $V$ , принимая за начальный объем  $V_0$  тот, при котором  $\mathcal{E}_g = 0$ . Тогда  $\mathcal{E}_g = \alpha_0 \Delta V$ , где  $\Delta V = V - V_0$ . Упругие члены учтем до 3-го порядка по  $\Delta V$ , имея в виду, что ангармонизм может дать существенный вклад в энергию при больших деформациях, сопровождающих фазовый переход. Энергия принимает вид

$$E = \alpha_0 \Delta V n + A n^{5/3} + B \Delta V + \frac{D}{2} (\Delta V)^2 - \frac{1}{6} F (\Delta V)^3. \quad (6)$$

Линейный по  $\Delta V$  член появился из-за того, что за  $V_0$  принят неравновесный объем, отрицательный знак кубического по  $\Delta V$  члена обеспечивает увеличение жесткости, обычно наблюдающееся при сжатии. При данном объеме величина  $n$  определяется из условия минимальности энергии:

$$\frac{\partial E}{\partial n} = 0 = \alpha_0 \Delta V + \frac{5}{3} A n^{2/3}, \quad (7)$$

откуда находится  $n$  как функция от  $\Delta V$ . При  $V > V_0$  величина  $n = 0$ ,  $d^2 E / dV^2 = D - F \Delta V$  и  $\beta = \frac{1}{V(D - F \Delta V)}$  — обычная сжимаемость кристаллической решетки (рис. 36, участок  $ab$ ). При  $\Delta V < 0$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 E}{dV^2} &= \frac{d^2 E}{d(\Delta V)^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial \Delta V^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial \Delta V \partial n} \frac{dn}{d\Delta V} = \\ &= D - F \Delta V - \frac{3}{2} \alpha_0^{5/2} \left( \frac{3}{5A} \right)^{3/2} |\Delta V|^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Видно, что при увеличении  $|\Delta V|$  величина  $d^2 E / d(\Delta V)^2$  сперва уменьшается за счет выигрыша в энергии при переходе электронов в зону проводимости (рис. 36, участок  $be$ ), может достичь нуля и стать меньше его. При этом сжимаемость становится отрицательной, т. е. кристалл может сжиматься при уменьшении давления (рис. 36, участок  $eg$ ). При этом второй член дает в  $d^2 E / dV^2$  увеличивающийся положительный вклад, который может снова сделать величину  $d^2 E / dV^2$  положительной. Сжимаемость становится положительной (рис. 36, участок  $ge$ ). Скачкообразный фазовый переход происходит по линии  $ed$  (рис. 36). Если в точке  $d$  величина  $n < 1$ , то после фазового перехода имеет место нецелочисленная валентность, а при дальнейшем сжатии число  $n$  постепенно увеличивается, стремясь к единице). При уменьшении давления состояние кристалла будет описываться кривой  $ega'a$ , т. е. проявится гистерезис — металлическая фаза будет существовать при давлениях, меньших, чем давление перехода полупроводник-металл.

Что касается параметров этой модели, то можно подобрать их правдоподобные значения, однако, по-видимому, трудно ожидать, что одними

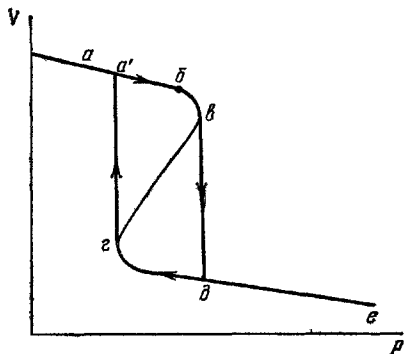


Рис. 36. Схема зависимости  $V$  от давления  $P$  при фазовом переходе в SmS.



и теми же величинами удастся описать как полупроводниковую, так и металлическую фазы.

Теория фазового перехода в смешанных соединениях типа  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$  строится аналогичным образом<sup>51, 63</sup>. Учитывается влияние примеси на первоначальный объем кристалла (химическое сжатие), что приводит к изменению расстояния от  $f$ -уровней до дна металлической зоны проводимости, и на концентрацию электронов в зоне проводимости.

В рассмотренных до сих пор работах не принималась во внимание гибридизация между  $f$ -состояниями и состояниями в зоне проводимости. Однако, как показано в работах<sup>58, 59</sup>, ее учет может приводить и к фазовому переходу, и к устойчивому состоянию с нецелочисленной валентностью. Так как волновые функции атомного происхождения в кристалле из-за появления дополнительных взаимодействий уже не являются собственными функциями гамильтониана, то в нем, кроме диагональных, должны появиться члены, перекрестные по различным состояниям. В работе<sup>58, 59</sup> учитываются как обычные перекрестные члены по  $f$ -состояниям и состояниям зоны проводимости, так и члены кулоновского взаимодействия между ними. Гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_i E_0 b_i^\dagger b_i + \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k + \frac{V}{N} \sum_{k, i} (a_k^\dagger b_i + \text{э. с.}) + \frac{g}{N} \sum_{kk' i} a_k^\dagger a_{k'} b_i^\dagger b_i; \quad (9)$$

здесь первый член — энергия локализованных  $f$ -состояний, второй — энергия электронов проводимости, третий член описывает гибридизацию и четвертый — энергию отталкивания локализованных  $f$ -электронов и электронов проводимости. Авторы показали, что второй и третий члены приводят к уширению  $f$ -состояний по энергии, причем это уширение особенно сильно, когда  $f$ -уровни лежат в зоне проводимости вблизи энергий Ферми. Оценка показывает, что это уширение только за счет кулоновских взаимодействий может достигать 0,04—0,1 эв. В этой модели при сжатии кристалла щель между  $f$ -уровнями и дном зоны проводимости уменьшается, затем  $f$ -уровни входят в зону проводимости, прямое кулоновское взаимодействие локализованных электронов и электронов проводимости типа Фаликова стремится скачком увеличить концентрацию  $n$  до единицы. Однако в процессе этого перехода узкий  $f$ -уровень располагается вблизи энергии Ферми и поэтому приобретает существенную ширину. Вследствие этого понижается энергия занятых  $f$ -состояний (так как теперь  $f$ -состояния находятся не только на уровне энергии Ферми, но и существенно ниже). Однако с увеличением концентрации электронов проводимости и уменьшением числа  $f$ -электронов уровень Ферми смещается в нижнюю часть размытой полосы  $f$ -состояний, так что общее понижение энергии занятых  $f$ -состояний из-за размытия уменьшается (заметим, что если  $f$ -состояния будут лежать выше  $E_F$ , то этот эффект вообще исчезнет). Это может привести к минимизации энергии при  $n < 1$ , т. е. к устойчивой фазе с нецелочисленной валентностью.

Размытая полоса  $f$ -состояний вблизи  $E_F$  дает в этом месте увеличение плотности состояний, чем может объясняться большой вклад электронов проводимости в теплоемкость<sup>65</sup>.

Мы видим, что оба подхода — учет упругих сил и учет гибридизации — способны описать основные свойства фазового перехода в  $\text{SmS}$ . Однако, по-видимому, обе причины одновременно вносят вклад в это явление. В работе<sup>59</sup> сделана попытка объединить оба подхода. В настоящее время ясно, что требуются новые экспериментальные исследования для оценки этих вкладов.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из обзора, монокалькогениды самария являются чрезвычайно интересными объектами как для экспериментаторов, так и для теоретиков. Многие вопросы в этом классе материалов считаются либо спорными, либо еще до конца невыясненными. В настоящее время еще нет полной картины изменения электрических, магнитных, оптических, механических свойств моносulfида самария в зависимости от давления и температуры в полупроводниковой и металлической фазах. Дальнейшие исследования в этом направлении помогут детально установить электронную структуру и ее изменение при фазовом переходе, оценить роль различных механизмов в фазовом переходе.

Уникальные фазовые переходы полупроводник-металл и металл-полупроводник в SmS и твердых растворах на его основе начинают находить практическое применение. Одним из примеров может служить использование фазового перехода металл-полупроводник в тонких пленках SmS для целей записи и хранения информации<sup>103, 105, 114</sup>. На таких пленках удалось получить амплитудно-фазовые голограммы с энергией записи  $\sim 30$  мдж/см<sup>2</sup>, дифракционной эффективностью  $\sim 3\%$  и достаточно высокой разрешающей способностью (до 2000 линий/мм)<sup>103, 114</sup>.

Даже в довольно широких рамках настоящего обзора мы, конечно, не смогли достаточно полно рассмотреть весь имеющийся огромный экспериментальный и теоретический материал по SmS, SmSe, SmTe и твердым растворам на основе SmS. В обзоре мы решили привести почти всю известную в настоящее время литературу о SmS и твердых растворах на его основе. Более подробную библиографию работ читатель сможет найти в монографии<sup>1</sup> и в издаваемых ФТИ АН СССР совместно с Библиотекой АН СССР библиографических сборниках<sup>211</sup>. В последних приведена и подборка работ по SmTe и SmSe, которым в настоящем обзоре мы не смогли уделить большое внимание.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
АН СССР, Ленинград

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. П. Жузе, Г. М. Логинов, В. М. Сергеева, И. А. Смирнов, Физические свойства халькогенидов РЗЭ, Л., «Наука», 1973.
2. Ю. А. Фирсов, в кн. Труды зимней школы по физике полупроводников, Л., ФТИАН СССР, 1971.
3. Э. Метфессель, Д. Маттис, Магнитные полупроводники, М., «Мир», 1972.
4. А. А. Самохвалов, в кн. Редкоземельные полупроводники, Л., «Наука», 1977.
5. В. А. Капустин, *ibid.*
6. Э. Л. Нагаев, УФН **117**, 437 (1975).
7. А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. П. Жузе, И. Г. Манойлова, ФТТ **7**, 2430 (1965).
8. А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. П. Жузе, И. Г. Манойлова, в кн. Халькогениды, Киев, «Наукова думка», 1967, с. 141.
9. В. П. Жузе, А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, Т. И. Комарова, В. М. Сергеева, ФТТ **6**, 268 (1964).
10. В. М. Сергеева, Автореферат кандидатской диссертации, Л., ЛГУ, 1972.
11. R. Didchenko, F. P. Gortsema, J. Phys. and Chem. Sol. **24**, 863 (1963).
12. J. M. McCullure, *ibid.*, p. 871.
13. F. J. Reid, L. K. Matson, J. F. Miller, R. C. Himes, *ibid.* **25**, 969; J. Electrochem. Soc. **3**, 943 (1964).
14. V. P. Zhuze, E. V. Goncharova, N. F. Kartenko, T. I. Komarova, L. S. Parfeneva, V. M. Sergeeva, I. A. Smirnov, Phys. Stat. Sol. **a18**, 63 (1973).

15. В. М. Сергеева, Е. В. Гончарова, Н. Ф. Картенко, М. А. Демьяна, И. А. Смирнов, Р. Н. Андрияшин, Ю. К. Мисюрёв, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы» 8, 2114 (1972).
16. Э. Л. Нагаев, цит. в <sup>4</sup> сборник.
17. F. Mehran, J. B. Torrance, F. Holtzberg, Phys. Rev. B8, 1268 (1973).
18. J. B. Torrance, F. Holtzberg, T. R. McGuire, AIP Conf. Proc. 10, 1279 (1973).
19. M. I. Nathan, F. Holtzberg, J. E. Smith Jr., J. B. Torrance, J. C. Tsang, Phys. Rev. Lett. 34, 467 (1975).
20. R. J. Birgeneau, S. M. Shapiro, in: Abstracts of Intern. Conference on Valence Instability and Related Narrow Band Phenomena, Rochester, 1976, p. 3.
21. S. M. Shapiro, R. J. Birgeneau, E. Bucher, Phys. Rev. Lett. 34, 470 (1975).
22. A. Jayaramn, V. Narayanamurti, E. Bucher, R. G. Maines, ibid. 25, 1430 (1970).
23. A. Jayaraman, in: Proc. of 11th Rare Earth Research Conference, Traverse City, Michigan, 1974, p. 830.
24. B. Alascio, A. López, Sol. State Comm. 14, 321 (1974).
25. B. Alascio, ibid. 16, 717 (1975).
26. M. Avignon, S. K. Ghatak, ibid, p. 1243.
27. M. Avignon, S. K. Ghatak, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 6.
28. M. Avignon, J. M. D. Coey, S. K. Ghatak, Bull. Am. Phys. Soc. 20, 383 (1975).
29. M. Avignon, S. K. Ghatak, J. M. D. Coey, in: Abstracts of Discussion Meeting on Magnetic Semiconductors, Jülich, 1975, p. 37.
30. S. K. Ghatak, M. Avignon, K. H. Benneman, J. de Phys. 37, 289 (1976).
31. C. A. Balseiro, A. Lopez, Sol. State Comm. 16, 1241 (1975).
32. C. A. Balseiro, M. Passeggi, B. Alascio, ibid., p. 737.
33. M. Barma, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, Phys. Lett. A57, 168 (1976).
34. M. Barma, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 7.
35. A. Bringer, Zs. Phys. B21, 21 (1975).
36. A. Bringer, цит. в <sup>29</sup> сборник, p. 34.
37. S. T. Chui, Phys. Rev. B13, 2066 (1976).
38. J. R. Iglesias-Sicardi, A. D. Bhattacharjee, R. Tournier, B. Coqblin, R. Jullien, цит. в <sup>23</sup> сборник, p. 593.
39. B. Coqblin, A. K. Bhattacharjee, B. Cornut, J. R. Iglesias-Sicardi, R. Jullien, цит. в <sup>29</sup> сборник, p. 33.
40. H. L. Davis, in: Proc. of 9th Rare Earth Research Conference, Blacksburg, Virginia, 1974, p. 3.
41. S. K. Ghatak, in: Proc. of 2nd Intern. Conference on Phonon Scattering, Nottingham, 1975, p. 305.
42. C. E. T. Goncalves da Silva, L. M. Falicov, Sol. State Comm. 17, 1521 (1975).
43. J. F. Herbst, R. E. Watson, J. W. Wilkins, ibid. 13, 1771 (1973).
44. L. L. Hirst, Phys. kondens. Mater. 11, 255 (1970).
45. L. L. Hirst, J. Phys. and Chem. Sol. 35, 1285 (1974).
46. L. L. Hirst, цит. в <sup>29</sup> сборник, p. 36.
47. L. L. Hirst, ibid., p. 2.
48. L. L. Hirst, Phys. Rev. Lett. 35, 1394 (1975).
49. J. R. Iglesias-Sicardi, A. K. Bhattacharjee, R. Jullien, B. Coqblin, Sol. State Comm. 16, 499 (1975).
50. J. H. Jefferson, Phys. Lett. A54, 203 (1975).
51. J. H. Jefferson, J. Phys. C9, 269 (1976).
52. J. H. Jefferson, K. H. W. Stevens, ibid., p. 2151.
53. J. H. Jefferson, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 8.
54. T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, Phys. Lett. A51, 265 (1975).
55. T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, M. Barma, Bull. Am. Phys. Soc. 20, 379 (1975).
56. T. A. Kaplan, в цит. <sup>20</sup> сборник, p. 5.
57. T. Kasuya, J. de Phys. 37, 261 (1976).
58. D. I. Khomskii, A. N. Kocharyan, Sol. State Comm. 18, 985 (1976).
59. А. Н. Кочарян, Д. И. Хомский, ЖЭТФ 71, 767 (1976).
60. S. D. Mahanti, T. A. Kaplan, M. Barma, in: 21st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia, 1975, Abstract 2E-3.
61. S. D. Mahanti, T. A. Kaplan, M. Barma, Phys. Lett. A58, 43 (1976).
62. N. F. Mott, Phil. Mag. 30, 403 (1974).
63. T. Penny, R. L. Melcher, J. de Phys. 37, 275 (1976).
64. T. Penny, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 3.
65. D. Scherrington, P. Riserborough, J. de Phys. 37, 255 (1976).

66. P. S. Riseborough, цит. в <sup>20</sup> сборник, р. 7.
67. В. С. Осковский, Л. Н. Васильев, в кн. Тезисы I Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников, Л., АН СССР, 1976, с. 64.
68. A. Rosengren, B. Johansson, Phys. Rev. **B13**, 1468 (1976).
69. J. W. Schweitzer, цит. в <sup>60</sup> сборник, Abstract 2E-4.
70. J. W. Schweitzer, Phys. Rev. **B13**, 3506 (1976).
71. D. Scherrington, S. von Molnar, Sol. State Comm. **16**, 1347 (1975).
72. K. W. H. Stevens, J. Phys. C5, 1360 (1972).
73. K. W. H. Stevens, ibid. C9, 1417 (1976).
74. C. M. Varma, V. Heine, Phys. Rev. **B11**, 4763 (1975).
75. C. M. Varma, Rev. Mod. Phys. **48**, 219 (1976).
76. C. M. Varma, Y. Yafet, Phys. Rev. **B13**, 2950 (1976).
77. H. S. Wio, B. Alascio, A. Lopez, Sol. State Comm. **16**, 1933 (1974).
78. D. K. Wohlleben, B. R. Coles, in: Magnetism, v. 5, N.Y., Academic Press, 1973, p. 1.
79. D. K. Wohlleben J. de Phys. **37**, 231 (1976).
80. Е. С. Алексеев, А. Ф. Барабанов, ФТТ **18**, 1686 (1976).
81. A. Jayaraman, P. D. Dernier, L. D. Longinotti, High Temp.—High Press. **7**, 1 (1975).
82. S. von Molnar, T. Penny, F. Holtzberg, J. de Phys. **37**, 241 (1976).
83. G. Güntherodt, Festkörperprobleme **16**, 95 (1976).
84. В. С. Осковский, И. А. Смирнов, цит. в <sup>4</sup> сборник.
85. S. D. Bader, N. E. Phillips, D. B. McWhan, Phys. Rev. **B7**, 4686 (1973).
86. R. G. Breckenridge, A. J. Darnell, N. C. Miller, in: Proc. of 10th Rare Earth Conference, Arizona, 1973, p. 200.
87. E. Bucher, V. Narayana murti, A. Jayaraman, J. Appl. Phys. **42**, 1741 (1971).
88. E. Bucher, D. B. McWhan, R. G. Maines, A. Jayaraman, Helv. Phys. Acta **45**, 2 (1972).
89. A. Chatterjee, A. K. Singh, A. Jayaraman, Phys. Rev. **B6**, 2285 (1972).
90. A. Chatterjee, A. Jayaraman, R. Ramaseshan, A. K. Singh, Acta Cryst. **A28**, 243 (1972).
91. A. Jayaraman, Ind. J. Pure and Appl. Phys. **9**, 983 (1971).
92. A. Jayaraman, V. Narayana murti, E. Bucher, J. L. Kirk, V. Veda m, в кн. I Всесоюзная конференция по фазовым переходам металл-диэлектрик (сборник кратких содержания докладов), М., Изд-во Моск. ун-та, 1972, с. 50.
93. A. Jayaraman, A. K. Singh, A. Chatterjee, S. Usha Devi, Phys. Rev. **B9**, 2513 (1974).
94. J. L. Kirk, K. Veda m, V. Narayana murti, A. Jayaraman, E. Bucher, ibid. **B6**, 3023 (1972).
95. T. G. Ramesh, V. Shubba, Sol. State Comm. **19**, 591 (1976).
96. A. K. Singh, A. Jayaraman, A. Chatterjee, S. Ramaseshan, цит. в <sup>40</sup> сборник, р. 360.
97. Т. Л. Бжалава, М. Л. Шубников, С. Г. Шильман, А. В. Голубков, И. А. Смирнов, ФТТ **18**, 3148 (1976).
98. Е. Ю. Топков, И. Л. Аптекарь, ФТТ **16**, 1507 (1974).
99. Т. Л. Бжалава, И. А. Смирнов, С. Г. Шильман, в кн. Тезисы V Международной конференции по физике и технике высоких давлений, М., «Наука», 1975, с. 112.
100. Т. Л. Бжалава, Т. Б. Жукова, И. А. Смирнов, С. Г. Шильман, Н. А. Яковлева, ФТТ **16**, 3753 (1974).
101. Т. И. Волконская, А. И. Шелых, Т. Л. Бжалава, С. Г. Шильман, Т. Б. Жукова, И. А. Смирнов, ФТТ **17**, 1172 (1975).
102. Е. В. Гончарова, В. С. Осковский, Т. Л. Бжалава, М. Н. Романова, И. А. Смирнов, ФТТ **18**, 2065 (1976).
103. А. И. Грачев, А. А. Кухарский, В. В. Каминский, С. В. Погарев, И. А. Смирнов, С. Г. Шильман, Письма ЖТФ **2**, 628 (1976).
104. Т. Б. Жукова, С. В. Погарев, И. А. Смирнов, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 70.
105. В. В. Каминский, А. И. Шелых, Т. Т. Дедегкаев, Т. Б. Жукова, С. Г. Шильман, И. А. Смирнов, ФТТ **17**, 1546 (1975).
106. В. В. Каминский, Ю. Ф. Соломонов, В. Е. Егоров, Б. И. Смирнов, И. А. Смирнов, ФТТ **18**, 3135 (1976).
107. В. В. Каминский, Б. И. Смирнов, И. А. Смирнов, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 69.
108. С. В. Погарев, С. Г. Шильман, Т. Л. Бжалава, И. А. Смирнов, ФТТ **18**, 243 (1976).

109. С. Г. Шулман, Т. Л. Бжалава, Т. Б. Жукова, Т. Т. Дедегкаев, И. А. Смирнов, ФТТ 17, 2989 (1975).
110. T. L. Bzhala va, S. G. Shulman, T. T. Dedegkaev, T. B. Zhukova, I. A. Smirnov, Phys. Lett. A55, 161 (1975).
111. D. W. Pohl, R. Jaggi, K. Gisler, H. Weibel, Sol. State. Comm. 17, 705 (1975).
112. I. A. Smirnov, R. Suryanarayanan, S. G. Shulman, Phys. Stat. Sol. b73, K137 (1976).
113. I. A. Smirnov, R. S. Suryanarayanan, S. G. Shulman, ibid. b75, K153.
114. А. И. Грачев, А. А. Кухарский, С. Г. Шулман, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 70.
115. A. Chenavas-Paule, P. Haen, F. Lapierre, R. Turnier, L. Vieux-Rochas, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 11.
116. R. Suryanarayanan, I. A. Smirnov, G. Brun, S. G. Shulman, J. de Phys. 37, 271 (1976).
117. G. Busch, E. Kaldis, P. Wachter, Helv. Phys. Acta. 45, 886 (1972).
118. B. Batlogg, A. Schlegel, P. Wachter; J. de Phys. 37, 267 (1976).
119. B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schlegel, P. Wachter, Phys. Rev. B14, 5503 (1976).
120. E. Kaldis, P. Wachter, Sol. State Comm. 11, 907 (1972).
121. D. W. Pohl, R. Baderstscher, K. A. Müller, P. Wachter, Helv. Phys. Acta. 46, 436 (1973).
122. D. W. Pohl, R. Baderstscher, K. A. Müller, P. Wachter, J. Appl. Opt. 13, 95 (1974).
123. D. W. Pohl, F. Holtzberg, ibid. 14, 1060 (1975).
124. A. Jayaraman, E. Bucher, F. D. Dernier, L. D. Longinotti, Phys. Rev. Lett. 31, 700 (1973).
125. B. Cornut, F. Holtzberg, O. Пенна, J. Voiron, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 11.
126. R. Suryanarayanan, in: Proc. of Intern. Conference on Magnetism, Amsterdam, Physica B, 3V5 (1977); цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 12.
127. T. G. Ramesh, V. Shubba, ibid., p. 12.
128. M. Campagna, S. I. Chui, Bull. Am. Phys. Soc. 20, 383 (1975).
129. C. Chouteau, F. Holtzberg, O. Пенна, T. Пенней, R. Tournier, S. von Molnar, J. de Phys. 37, 283 (1976).
130. M. Gronau, S. Methfessel, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 42.
131. G. Günterodt, F. Holtzberg, in: Proc. of 20th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Francisco, 1974, p. 36.
132. G. Günterodt, F. Holtzberg, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 39.
133. G. Günterodt, F. Holtzberg, Sol. State Comm. 18, 181 (1976).
134. G. Günterodt, R. L. Melcher, T. Пенней, F. Holtzberg, J. Magn. and Magn. Mater. 3, 93 (1976).
135. F. Holtzberg, AIP Conf. Proc. 18, 478 (1974).
136. F. Holtzberg, O. Пенна Т. Пенней, R. Tournier, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 10.
137. F. Holtzberg, R. Tournier, ibid., p. 15.
138. A. Jayaraman, P. Dernier, L. D. Longinotti, Phys. Rev. B11, 2783 (1975).
139. Lung-jo Tao, цит. в <sup>131</sup> сборник, p. 33.
140. S. von Molnar, F. Holtzberg, in: Proc. of 21st Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia, 1975, p. 394.
141. R. L. Melcher, G. Günterodt, T. Пенней, F. Holtzberg, in: Ultrasonics Symposium Proc., IEE Cat. 75, CHO 994-4SU (1975), p. 16.
142. T. Пенней, F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 34, 322 (1975).
143. T. Пенней, R. L. Melcher, F. Holtzberg, G. Günterodt, цит. в <sup>140</sup> сборник, p. 392.
144. J. R. Smith Jr., F. Holtzberg, M. I. Nathan, J. C. Tsang, in: Proc. of 3rd Intern. Conference on Light Scattering in Solids, Brazil, 1975, p. 313.
145. L. J. Tao, F. Holtzberg, R. T. Tournier, Bull. Am. Phys. Soc. 19, 208 (1974).
146. L. J. Tao, F. Holtzberg, Phys. Rev. B11, 3842 (1975).
147. J. C. Tsang, F. Holtzberg, M. I. Nathan, J. E. Smith, Jr., Bull. Am. Phys. Soc. 20, 378 (1975).
148. J. C. Tsang, Sol. State Comm. 18, 57 (1976).
149. W. M. Walsch Jr., L. W. Rupp Jr., E. Bucher, L. D. Longinotti, AIP Conf. Proc. 18, 535 (1974).
150. A. Jayaraman, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 3.
151. D. Pohl, ibid., p. 3.

152. Б. А. Абдикамалов, И. Л. Аптекарь, В. М. Сергеева, Е. Ю. Тонков, ФТТ 18, 2975 (1976).
153. И. Л. Аптекарь, Л. Г. Майстренко, В. М. Половов, В. М. Сергеева, Е. Ю. Тонков, ФТТ 19, 1021 (1977).
154. И. Л. Аптекарь, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 67.
155. И. Л. Аптекарь, Е. Ю. Тонков, В. М. Половов, В. И. Ращупкин, В. М. Сергеева, *ibid.*, с. 67.
156. Б. И. Смирнов, А. В. Голубков, И. А. Смирнов, ФТТ 18, 2097 (1976).
157. Е. В. Гончарова, М. В. Романова, В. М. Сергеева, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 66.
158. S. M. Sharipo, R. S. Birgeneau, D. B. McWhan, E. Bucher, *Bull. Am. Phys. Soc.* 20, 383 (1975).
159. M. B. Maple, D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* 27, 511 (1971).
160. В. В. Тихонов, А. В. Голубков, И. А. Смирнов, ФТТ 8, 3578 (1966).
161. I. A. Smirnov, *Phys. Stat. Sol.* a14, 363 (1972).
162. Е. В. Шадричев, Л. С. Парфеньева, В. И. Тамарченко, О. С. Грязнов, В. М. Сергеева, И. А. Смирнов, ФТТ 18, 2380 (1976).
163. Л. С. Парфеньева, И. А. Смирнов, Е. В. Шадричев, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 72.
164. В. Е. Адамян, А. В. Голубков, ФТТ 7, 301 (1965).
165. B. Batlogg, J. Schoenes, P. Wachter, *Phys. Lett.* A49, 13 (1974).
166. F. Holtzberg, J. B. Torrance, *AIP Conf. Proc.* 5, 860 (1972).
167. G. V. Lashkarov, L. A. Ivanchenko, *J. Non-Cryst. Sol.* 8/9, 670 (1972).
168. R. Suryanarayana, C. Parroditis, J. Ferre, B. Briat, *Le vide, Suppl. Nr.* 147, 637 (1970).
169. R. Suryanarayana, C. Parroditis, J. Ferre, B. Briat, *J. Appl. Phys.* 43, 4105 (1972).
170. R. Suryanarayana, G. Brun, *Thin Sol. Films* 35, 263 (1976).
171. K. Vedam, J. L. Kirk, цит. в <sup>28</sup> сборник, р. 840.
172. Л. Н. Васильев, В. С. Осковский, ФТТ 18, 904 (1976).
173. Л. А. Иванченко, Г. В. Лашкарев, Ю. Б. Падерно, С. В. Дроздова, В. А. Оболончик, Е. И. Ярембаш, В. Ф. Гольник, УФЖ 16, 510 (1971).
174. А. А. Кухарский, И. А. Смирнов, С. Г. Шулман, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 68.
175. B. Batlogg, P. Wachter, цит. в <sup>20</sup> сборник, р. 11.
176. Г. В. Лашкарев, Л. А. Иванченко, В. А. Оболончик, Т. М. Михлина, В. И. Лазоренко, в кн. Химическая связь в полупроводниках, Минск, «Наука и техника», 1969, с. 315.
177. Г. В. Лашкарев, Л. А. Иванченко, Ю. Б. Падерно, С. В. Дроздова, В. А. Оболончик, в кн. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения, М., «Наука», 1973, с. 303.
178. С. В. Погарев, Е. В. Гончарова, И. А. Смирнов, Т. Л. Бжалава, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 68.
179. В. С. Осковский, ФТТ 19, 1825 (1977).
180. G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, N.Y., Interscience Publ., 1968.
181. D. L. Wood, W. Kaiser, *Phys. Rev.* 126, 2079 (1962).
182. E. Bucher, R. G. Maines, *Sol. State Comm.* 11, 1441 (1972).
183. G. Günterodt, R. Keller, P. Grünberg, R. Merlin, W. B. Holzapfel, F. Holtzberg, цит. в <sup>20</sup> сборник, р. 15.
184. M. B. Maple, D. Wohlleben, *AIP Conf. Proc.* 18, 447 (1974).
185. J. M. D. Coey, S. K. Ghatak, F. Holtzberg, *ibid.* 24, 38 (1975).
186. J. M. D. Coey, S. K. Ghatak, M. Avignon, F. Holtzberg, *Phys. Rev.* B14, 3744 (1976).
187. J. M. D. Coey, O. Massenet, цит. в <sup>20</sup> сборник, р. 6.
188. I. Nowik, *ibid.*, р. 6.
189. Ю. П. Смирнов, О. И. Сумбаев, Е. В. Петрович, В. С. Зыков, А. И. Егоров, А. И. Грушко, ЖЭТФ 57, 1138 (1969).
190. Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, В. С. Зыков, А. И. Грушко, О. И. Сумбаев, И. М. Банд, М. Б. Тржасковская, ЖЭТФ 61, 1756 (1971).
191. В. А. Шабуров, А. Р. Совестнов, О. И. Сумбаев, Письма ЖЭТФ 18, 425 (1973).
192. V. A. Shaburov, A. E. Sovestnov, O. I. Sumbaev, *Phys. Lett.* A49, 83 (1974).
193. В. А. Шабуров, А. И. Егоров, Г. А. Крутов, А. С. Рыльников, А. Е. Совестнов, О. И. Сумбаев, ЖЭТФ 68, 326 (1975).

194. А. И. Грушко, А. И. Егоров, Г. А. Крутов, Т. Б. Мезенцева, Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, О. И. Сумбаев, *ibid.*, с. 1894.
195. А. И. Егоров, Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, А. Е. Совестнов, О. И. Сумбаев, В. А. Шабуров, Изв. АН СССР, сер. физ. 40, 395 (1976).
196. О. И. Сумбаев, цит. в <sup>67</sup> сборник, с. 63.
197. И. М. Банд, М. Б. Тржасковская, Таблицы собственных значений энергий электронов, плотностей вблизи нуля и средних значений в самосогласованных полях атомов и ионов,  $53 \leq Z \leq 63$ . Препринт ЛИЯФ АН СССР № 91, Ленинград, 1974.
198. E. Bucher, M. Campagna, F. J. di Salvo, M. W. Walsh Jr., P. D. Dernier, L. D. Longinotti, A. S. Cooper, G. W. Hull Jr., A. Jayaraman, B. B. Triplett, N. S. Dixon, P. Boolchand, S. S. Hanna, G. Long, B. Lüthi, цит. в <sup>29</sup> сборник, p. 32.
199. М. Сампagna, E. Bucher, G. K. Wertheim, L. D. Longinotti, цит. в <sup>23</sup> сборник, p. 810.
200. М. Сампagna, E. Bucher, G. K. Wertheim, L. D. Longinotti, Phys. Rev. Lett. 33, 165 (1974).
201. М. Сампagna, E. Bucher, G. K. Wertheim, цит. в <sup>131</sup> сборник, p. 22.
202. М. Сампagna, S. T. Chui, G. K. Wertheim, L. D. Longinotti, E. Bucher, цит. в <sup>29</sup> сборник, p. 41.
203. М. Сампagna, S. T. Chui, G. K. Wertheim, E. Tosatti, Phys. Rev. B14, 653 (1976).
204. D. E. Eastman, F. Holtzberg, J. Freeouf, M. Erbudak, AIP Conf. Proc. 18, 1030 (1974).
205. J. L. Freeouf, D. E. Eastman, W. D. Grobman, F. Holtzberg, J. B. Torrance, Phys. Rev. Lett. 33, 161 (1974).
206. W. D. Grobman, D. E. Eastman, F. Holtzberg, Bull. Am. Phys. Soc. 18, 331 (1973).
207. R. A. Pollak, F. Holtzberg, J. L. Freeouf, D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 33, 820 (1974).
208. М. Сампagna, цит. в <sup>20</sup> сборник, p. 15.
209. L. M. Falicov, J. C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
210. R. Ramirez, L. M. Falicov, Phys. Rev. B3, 2425 (1971).
211. Редкоземельные полупроводники. Текущая библиографическая информация, Л., БАН СССР, т. 1, 1974; т. 2, 1975; т. 3, 4, 1976; т. 5, 6, 7, 1977.