

ЭЛЕКТРОННАЯ И РЕШЕТОЧНАЯ СТАДИИ ВАЛЕНТНОГО ПЕРЕХОДА В SmTe ПРИ ВЫСОКОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

О. Б. Циок, Л. Г. Хвостанцев*

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

И. А. Смирнов, А. В. Голубков

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 октября 2004 г.

Представлены результаты прецизионных измерений электросопротивления, термоэдс, объема и теплопроводности соединения SmTe в условиях истинно гидростатического давления при комнатной температуре. Исследовались стехиометрические и легированные (n -типа, $n \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристаллические образцы высокого качества. Установлено, что валентный переход происходит в виде последовательных этапов перестройки электронной подсистемы и кристаллической решетки, происходящих при различных давлениях. На начальном этапе перехода наблюдается металлизация, сопровождаемая аномалиями кинетических коэффициентов, при этом на графике зависимости объема от давления наблюдается лишь незначительное отклонение от кривой, соответствующей исходной полупроводниковой фазе. Следующий этап сопровождается значительным изменением объема образца (коллапс решетки), но в этой области давлений сопротивление и термоэдс перестают зависеть от давления. На завершающей стадии перехода сжимаемость образца уменьшается, сопротивление и термоэдс снова начинают зависеть от давления, при этом в образце возникает состояние, которое по всем измеренным свойствам соответствует «золотой» фазе SmS.

PACS: 71.28.+d, 71.30.+h, 71.35.-y, 66.70.+f

1. ВВЕДЕНИЕ

Явление промежуточной валентности, присущее соединениям редкоземельных металлов и проявляющееся, когда энергия локализованных f -состояний оказывается вблизи энергии проводящих d -состояний, уже более тридцати лет привлекает к себе внимание ученых. Его исследованию посвящено огромное количество работ (для обзора см., например, [1]). К наиболее ярким внешним проявлениям состояния с промежуточной валентностью относятся промежуточное значение параметра кристаллической решетки и специфическая особенность квазичастичного спектра носителей вблизи уровня Ферми в виде пиков с гигантской плотностью состояний, разделен-

ных узкой (несколько миллиэлектронвольт) щелью. Халькогениды самария, в частности SmTe, являются классическими объектами для исследования состояния с промежуточной валентностью. При нормальных условиях они являются полупроводниками, в которых щель образована $4f^6$ -состояниями ионов самария и зоной проводимости, получающейся из $5d$ -состояний ионов самария. Состояние с промежуточной валентностью в халькогенидах самария может быть индуцировано высоким давлением, приводящим к увеличению ширины $5d$ -зоны и, в конечном счете, к перекрытию энергий $4f^6 5d^0$ - и $4f^5 5d^1$ -конфигураций. Другим широко практиковавшимся способом получения состояния с промежуточной валентностью является замещение самария другими редкоземельными металлами, обычно лантаном, иттрием и церием. При замещении двухва-

*E-mail: tsiok@hppi.troitsk.ru

лентного иона самария трехвалентным ионом меньшего радиуса в соединении возникает дополнительное «химическое» давление. Этот метод позволил изучить состояние с промежуточной валентностью широким набором экспериментальных методов без специфических ограничений, связанных с исследованиями при высоких давлениях. Этот способ получения такого состояния не эквивалентен приложению высокого давления (что неоднократно отмечалось в литературе, см., например, [2]), так как кроме «химического» давления в систему добавляются электроны в зону проводимости. Эта неэквивалентность на ранних этапах исследования привела к переоценке влияния эффектов $f-d$ -гибридизации в теоретическом описании состояния с промежуточной валентностью. Развиваются также представления об экситонной природе этого состояния [3–7].

В то же время существуют вопросы, не нашедшие до сих пор исчерпывающего объяснения. Они касаются взаимосвязи перестройки под давлением электронного спектра и аномалий объема в области перехода с изменением валентности. Обычно в статьях эта тема или вообще не обсуждается или предполагается, что оба процесса идут синхронно, так как при комнатной температуре эффекты, связанные с экситонной конденсацией ($T \approx 70$ К), не должны играть существенной роли. Такое игнорирование темы связано, по-видимому, с тем, что исследования электронного спектра и объема проводились на разных образцах и с помощью различной аппаратуры высокого давления (определяемой соответствующими экспериментальными методиками), а задача установления корреляции поведения электронных свойств и кристаллической решетки в области перехода специально не ставилась. В работе [8] было показано, что в SmSe и SmTe переходы в электронной подсистеме происходят несинхронно с коллапсом решетки, однако удовлетворительной интерпретации этого явления предложено не было.

В настоящей работе делается попытка детального исследования взаимосвязи перестройки электронного спектра с аномалией объема в процессе перехода с изменением валентности в SmTe. В основе работы лежат прецизионные измерения объема и явлений переноса (электросопротивления, термоэдс, теплопроводности) на монокристаллических образцах в условиях идеальной гидростатики с точным контролем давления. Использование легирования в качестве дополнительного параметра (вообще говоря, самолегирования, т. е. небольшого отклонения от стехиометрии) нацелено на исследование влияния на процесс перехода электронов проводимости без со-

путствующего «химического» давления, возникающего в растворах замещения.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате типа «Тороид» [9] с диаметром центральной лунки 25 мм (полезный объем примерно 1 см^3). Конструкция аппаратов высокого давления этого типа обеспечивает надежную работу ампулы с жидкостью и 12–14 электровыводов при увеличении и уменьшении давления и тем самым позволяет реализовать разнообразные экспериментальные методики в диапазоне давлений до 9 ГПа в условиях идеальной гидростатики. Конструкция гидростатической ампулы и ее содержимое определяются задачами конкретного эксперимента. В качестве примера на рис. 1а показана ампула для измерений при повышенных температурах. Ампула разделена перегородкой на две зоны, заполненные различными жид-

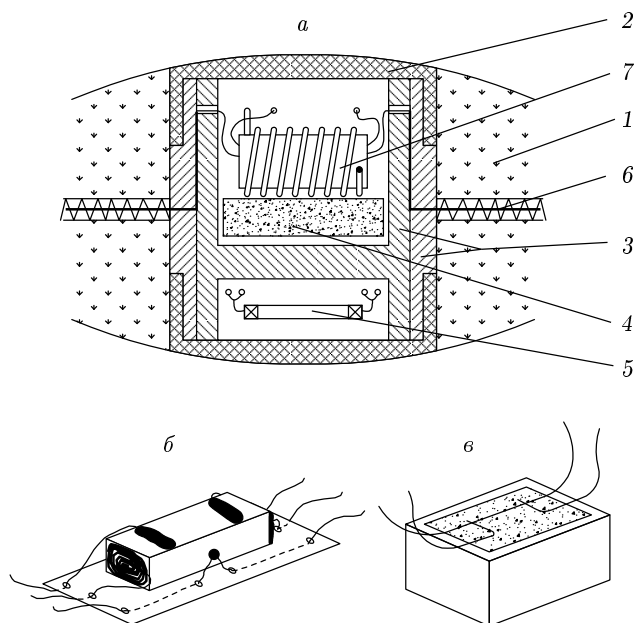


Рис. 1. Гидростатическая ячейка для электрических измерений при высокой температуре в аппаратах типа «Тороид». а) Конструкция ячейки: 1 — прокладка (литографский камень); 2 — крышка ампулы (латунь); 3 — корпус ампулы (фторопласт); 4 — теплоизоляция (минеральная вата); 5 — датчик давления (манганин); б) Сборка для измерения сопротивления. в) Образец с тензодатчиком

костями. В «горячей» зоне размещен нагреватель, внутри которого находится сборка для измерения сопротивления (рис. 1б) или образец с наклеенным на него тензодатчиком (рис. 1в). В «холодной» зоне размещен манганиновый датчик давления. Ячейка для проведения экспериментов при комнатной температуре имеет более простую конструкцию без перегородки и нагревателя. Применявшиеся методики подробно описаны ранее [10, 11]. Поскольку в настоящей работе проводится сопоставление свойств образцов, измеренных в различных экспериментах, некоторые замечания по точности измерения давления представляются важными. Как правило, в литературе для диапазона давлений 10 ГПа точность в 0.2–0.3 ГПа считается уже весьма высокой. При такой точности измерения давления различия в положении аномалий различных свойств в несколько килобар некоторые авторы обычно списывают на сдвиговые напряжения и неточность измерения давления. Еще сложнее сравнивать результаты, полученные в разных типах аппаратов высокого давления. В настоящей работе все экспериментальные результаты получены в условиях гидростатики, т. е. отсутствия сдвиговых напряжений в образце. Воспроизводимость шкалы давлений в наших экспериментах была на уровне 0.01 ГПа (100 бар!). Абсолютная точность измерения давления (около 1 %) определяется точностью шкалы реперов (для калибровки манганиновых датчиков давления использовались скачки сопротивления при переходах в висмуте при 2.54 и 7.7 ГПа).

В качестве свойства, чувствительного к изменениям в фоновной подсистеме, была выбрана теплопроводность. Серьезными трудностями при изучении этого кинетического коэффициента являются сложность его измерения и еще большая сложность в интерпретации результатов. Единственным достоинством измерений теплопроводности в настоящей работе явилась возможность их проведения в нашей аппаратуре высокого давления на тех же образцах и с той же шкалой давления. Поскольку SmTe является хрупким материалом, размещение нагревателя «внутри» образца (стандартная цилиндрическая геометрия) представлялось проблематичным. Для настоящей работы достаточным было измерение теплопроводности на качественном уровне (тенденции изменения, положения аномалий и т. п.), поэтому была выбрана сравнительно простая схема измерений.

На рис. 2а изображена ячейка для измерения теплопроводности, на рис. 2б показана конструкция сборки. Для уменьшения ошибки, связанной с тепловыми потоками через боковую поверхность образ-

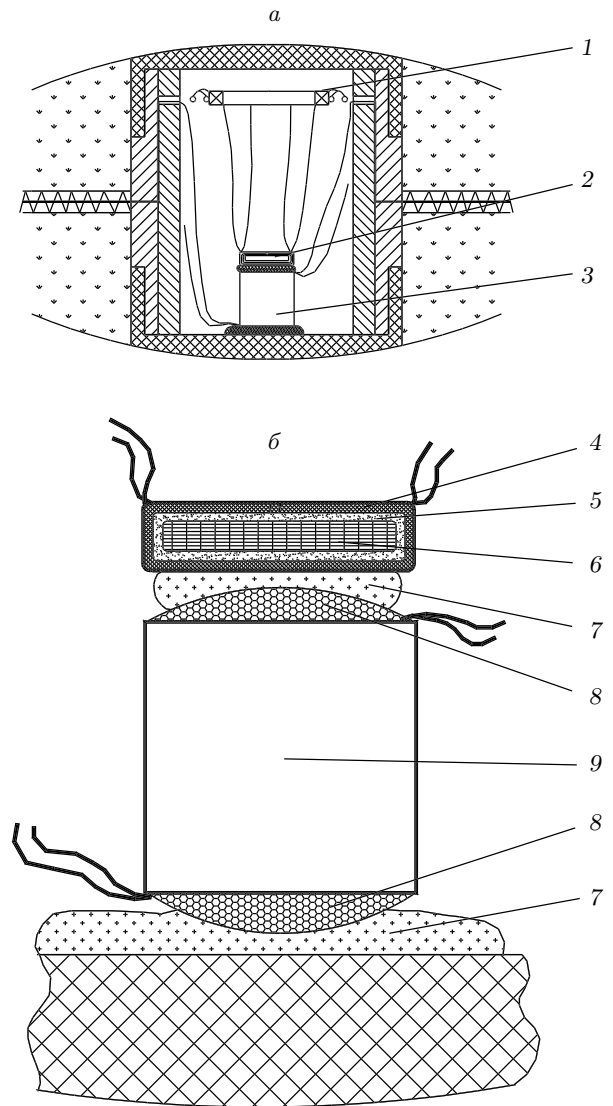


Рис. 2. Гидростатическая ячейка для измерения теплопроводности. а) Конструкция ячейки: 1 — датчик давления; 2 — нагреватель; 3 — образец. б) Конструкция сборки: 4 — медный тепловой экран; 5 — изоляция из конденсаторной бумаги; 6 — нагреватель; 7 — сплав Вуда; 8 — индий; 9 — образец

ца, форма образцов делалась близкой к кубической. Характерные размеры образцов в серии экспериментов были в пределах 1.8–2.2 мм. Торцы образца 9 (рис. 2б) тщательно залуживались индием 8, и в него впаивались медь-константановые термопары из проволоки диаметром 50 мкм. Нагреватель 6 представлял собой константановую проволоку диаметром 50 мкм, намотанную на полоску бумаги. К концам припаивались токовые и потенциальные медные провода (40 мкм). Нагреватель с изоляцией из кон-

денсаторной бумаги 5 помещался в медный экран 4, и вся конструкция пропитывалась эпоксидным клеем. Пайка образца к нагревателю и к теплоотводу (к крышке ампулы) проводилась сплавом Вуда 7. Для подавления конвективных потоков в жидкости вся сборка обкладывалась минеральной ватой (на рисунке не показана).

При такой конструкции измерительной ячейки значительная часть теплового потока идет через жидкость, передающую давление на образец. Зависимость теплового потока через жидкость от давления была измерена в такой же ячейке, но без образца. Тепловой поток по подводимым проводам (измеренный отдельно) составлял несколько процентов от суммарного и при обработке данных считался не зависящим от давления. В начале эксперимента (до заливки жидкости в ампулу) измерялась начальная теплопроводность образца с учетом теплового потока по проводам. Затем в ампулу заливалась жидкость и проводилось еще одно измерение при нулевом давлении. По разности значений этих двух измерений определялся начальный поток тепла через жидкость. Чтобы определить теплопроводность образца под давлением, необходимо из измеренной суммарной величины вычесть теплопроводность подводимых проводов и теплопроводность жидкости, вычисленной по измеренному начальному значению и известной барической зависимости. Коэффициент теплопроводности вычислялся по отношению к начальным размерам образца (сжимаемость образца не учитывалась). Для уменьшения влияния тепловых эффектов в жидкости (которые, впрочем, учитывались при обработке данных) при изменении давления измерения проводились при сравнительно большой (5–7 К) разности температур на торцах образца. Не углубляясь далее в анализ погрешностей эксперимента, отметим, что по нашим оценкам возможная систематическая ошибка измерений теплопроводности составляет около 30% при максимальном давлении. Что касается достоверности обнаруженных аномалий теплопроводности SmTe, то она не вызывает сомнений, так как теплопроводность жидкости представляет собой монотонную гладкую кривую без каких-либо особенностей.

В качестве среды, передающей давление, использовались смеси метанол–этанол 4 : 1 и пентан–петролейный эфир 1 : 1. Вторая смесь имеет предел гидростатичности около 5 ГПа, но при этом является хорошим диэлектриком. Она использовалась только для измерений на стехиометрическом образце SmTe при давлениях ниже 4 ГПа. Смесь

спиртов имеет заметную электропроводность, что при давлениях ниже 2.5 ГПа влияло на точность измерения сопротивления и термоэдс стехиометрического образца из-за шунтирования и эффектов электрохимии (эта часть данных с графиков удалена). В промежуточной области давлений (2.5–4 ГПа) результаты измерений в различных жидкостях с высокой точностью совпадают.

Образцы SmTe были синтезированы и аттестованы в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН. Исходные образцы представляли собой крупные (примерно 5 мм) монокристаллы, из которых выкалывались образцы требуемой формы и размеров для проведения измерений. Монокристалл легированного SmTe был получен из исходного стехиометрического отжигом в парах самария. Концентрация носителей тока в нем по результатам измерений эффекта Холла составляла $n \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пайка контактов проводилась путем втирания расплавленного индия в свежий скол поверхности образца.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 приведены результаты измерения сопротивления образцов. При расчете удельного сопротивления использовались исходные размеры образцов, т. е. сжимаемость не учитывалась (поправка на сжимаемость составляет около 7% при мак-

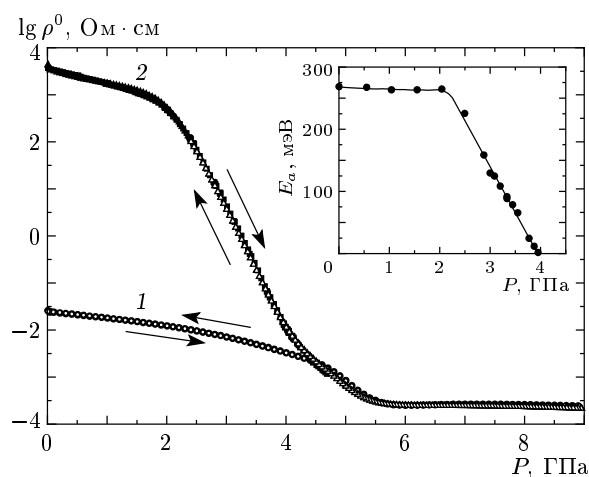


Рис. 3. Удельное сопротивление образцов SmTe при комнатной температуре: 1 — легированный образец при увеличении (●) и уменьшении (○) давления, 2 — стехиометрический образец (данные трех экспериментов в различных жидкостях). На вставке — энергия активации проводимости для стехиометрического образца

симальном давлении). Кроме того, примерно 5-процентная ошибка при расчете ρ возможна при определении геометрического множителя из-за конечных размеров потенциальных контактов к образцу. На вставке дана зависимость энергии активации E_a проводимости (термическая щель) для стехиометрического образца. График получен из наклонов температурных зависимостей сопротивления R в диапазоне 290–390 К; вблизи 4 ГПа из-за заметной нелинейности зависимостей температурный диапазон был сужен до 290–350 К. Считалось, что

$$R \propto \exp\left(\frac{eE_a}{kT}\right),$$

где e — заряд электрона, а энергия активации E_a выражена в электронвольтах. Тогда

$$E_a = \frac{k}{e} \frac{d(\ln R)}{d(1/T)}.$$

Обычной ошибкой при определении термической щели является пренебрежение изменением давления в ячейке высокого давления при изменении температуры образца. Особенно существенной эта ошибка становится в случае, когда сопротивление образца от температуры не зависит ($E_a = 0$), а зависит только от давления, но за счет роста давления в ячейке при нагреве появляется «фиктивная щель». В настоящей работе термическая щель определена методически корректно. Текущее значение давления P_n измерялось в каждой точке n температурной зависимости сопротивления, и вычислялась величина

$$\ln R(P_n, T_0) = \ln [R(P_0, T_0)] + \frac{d \ln R(P, T_0)}{dP} (P_n - P_0).$$

Зависимость $\ln R(P, T_0)$ вблизи P_0 при комнатной температуре T_0 получалась в том же эксперименте. Далее для каждой точки определялось значение

$$E_a(P_n) = \frac{k}{e} \frac{\ln R(P_n, T_0) - \ln R(P_n, T_n)}{1/T_0 - 1/T_n},$$

и полученный набор $E_a(P_n)$ усреднялся с весовым множителем $(1/T_0 - 1/T_n)/(1/T_0 - 1/T_{max})$, где T_{max} — максимальная температура в данном измерении.

Следует отметить, что зависимости сопротивления, полученные при увеличении и уменьшении давления (см. рис. 3), с высокой точностью совпадают. Явления гистерезиса и необратимого поведения не наблюдались. В области низких давлений ($P < 2$ ГПа) проводимость стехиометрического

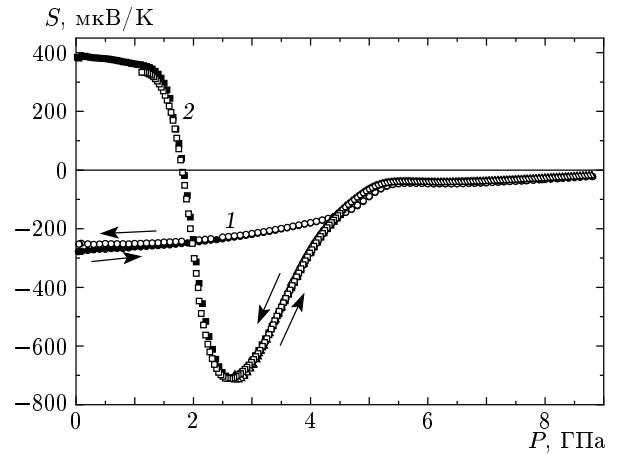


Рис. 4. Термоэдс легированного (1) и стехиометрического (2) SmTe при комнатной температуре при увеличении (темные значки) и уменьшении (светлые значки) давления

образца обусловлена незначительным количеством примесей p -типа и под давлением меняется слабо. При давлении 2–4 ГПа наблюдается область собственной проводимости, когда логарифм сопротивления и энергия активации линейно уменьшаются с ростом давления (в легированном образце во всей области $P < 4$ ГПа проводимость примесная). Для последующего обсуждения важно отметить следующий факт. При давлении около 4 ГПа величина E_a , определенная указанным выше способом, обращается в нуль. В случае классического полупроводника закрывание щели должно было бы привести к резкой аномалии на графике $\lg \rho(P)$ и независимости (в таком масштабе графика) сопротивления от давления в «металлическом» состоянии. В эксперименте же оказалось, что на зависимости $\lg \rho(P)$ в районе 4 ГПа наблюдается лишь небольшой излом, и при более высоком давлении (вплоть до 5.5 ГПа), несмотря на металлический температурный ход сопротивления, его величина экспоненциально убывает с ростом давления. Аналогичная аномалия наблюдается и для легированного образца. В диапазоне давлений 4.5–5.5 ГПа его сопротивление экспоненциально уменьшается с ростом давления, несмотря на металлический характер температурной зависимости. При давлении около 5.5 ГПа удельное сопротивление обоих образцов выходит на уровень $2.45 \cdot 10^{-4}$ Ом \cdot см ($(2.35 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ Ом \cdot см с учетом поправки на сжимаемость) и при дальнейшем увеличении давления меняется слабо.

На рис. 4 приведены зависимости термоэдса S от давления P при комнатной температуре. Здесь

также наблюдается безгистерезисное поведение кривых при увеличении и уменьшении давления (незначительная необратимость при $P < 2$ ГПа связана, по-видимому, с перестройкой примесных состояний, однако эти детали выходят за рамки настоящей работы). Изменения термоэдс и сопротивления под давлением в полупроводниковом ($P < 4$ ГПа) состоянии происходят по одному и тому же сценарию. При малых давлениях величины ρ , S и E_a определяются начальной концентрацией примесей p -типа и от давления зависят слабо. С ростом давления ширина $5d$ -зоны возрастает, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и росту концентрации собственных носителей заряда. С учетом различия подвижностей $4f$ -дырок и $5d$ -электронов явления переноса при $P > 2$ ГПа можно считать обусловленными только электронами проводимости. Их концентрация экспоненциально растет с давлением (E_a линейно уменьшается), что ведет к линейному уменьшению $\lg \rho(P)$. На графике термоэдс в районе 2 ГПа наблюдается «переключение» с примесной проводимости на собственную электронную, и после минимума в районе 2.7 ГПа термоэдс определяется только собственными носителями заряда и уменьшается по мере роста их концентрации (по мере уменьшения E_a). В районе 4 ГПа на графике $S(P)$ наблюдается небольшой излом, связанный с «металлизацией», после чего она продолжает расти вплоть до давления 5.15 ГПа. Соответствующая аномалия термоэдс наблюдается и для легированного образца в области давлений 4.50–5.35 ГПа.

Зависимости объема от давления, полученные тензометрическим методом при увеличении и уменьшении давления, представлены на рис. 5. При давлении ниже 4 ГПа наблюдается зависимость $V(P)$ полупроводниковой фазы. Аномальное поведение объема начинается при $P > 4$ ГПа в виде плавно нарастающего отклонения от начальной зависимости. Ниже на рис. 7в приведена разность между измеренным объемом V образцов и экстраполяцией зависимости объема от давления для полупроводниковой фазы, $V^{\text{II}}(P)$. Наиболее существенное изменение объема, связываемое обычно с уходом электрона с $4f^6$ -уровня, наблюдается в области 5.5–7 ГПа, хотя и при более высоких давлениях сжимаемость остается аномально большой.

Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что основное изменение объема при $P = 5.5$ ГПа только начинается, в то время как все основные изменения электронных свойств при этом давлении уже закончились.

На рис. 6 приведены графики зависимости тепло-

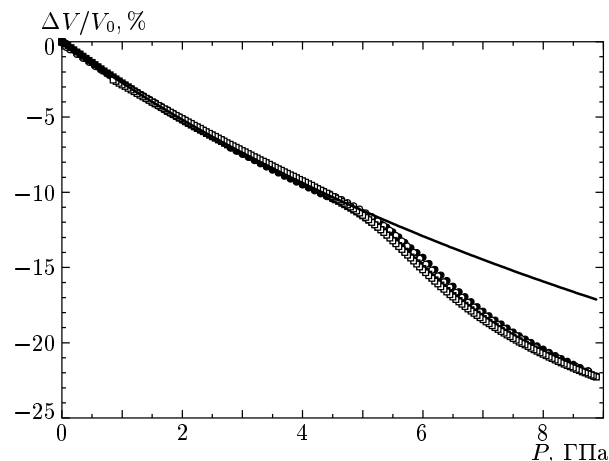


Рис. 5. Объемы легированного (●, ○) и стехиометрического (■, □) образцов SmTe при увеличении (●, ■) и уменьшении (○, □) давления. Сплошная линия, $V^{\text{II}}(P)/V_0$, — подгонка данных $V(P)/V_0$ при $P < 4$ ГПа по уравнению Мурнагана (Murnaghan) с параметрами подгонки $K = 34.575 \pm 0.052$, $K' = 3.170 \pm 0.034$, $\chi^2 = 0.0004$

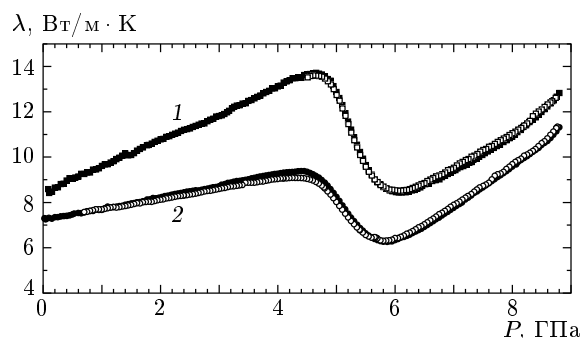


Рис. 6. Теплопроводность стехиометрического (1) и легированного (2) образцов SmTe при комнатной температуре при увеличении (темные значки) и уменьшении (светлые значки) давления

проводности образцов SmTe от давления. Как и для сопротивления, пересчет в удельную величину проводился по начальным размерам образца. Учет сжимаемости увеличивает размер аномалии и немного сдвигает положение минимумов в область больших давлений, однако для последующего обсуждения это едва ли существенно. Данные по теплопроводности, несмотря на невысокую точность (оценка систематической ошибки дает примерно 30% при 9 ГПа), позволяют тем не менее судить о механизме теплопроводности и аномалиях фононного спектра. При $P < 4$ ГПа теплопроводность стехиометрического

образца фононная, под давлением она увеличивается за счет ужесточения фононного спектра без заметного изменения ангармонизма. В легированном образце некоторая часть тепла переносится электронами проводимости. Более быстрый рост теплопроводности под давлением обусловлен электронной компонентой и согласуется с уменьшением сопротивления легированного образца в этой области давлений (см. рис. 3). «Металлизация» образца в районе 4 ГПа на графике теплопроводности незаметна. Видимо, здесь, как и в случае зависимости $V(P)$, происходит плавно нарастающее отклонение теплопроводности от исходной зависимости, незаметное из-за недостаточной точности измерений (возможна конкуренция противоположных тенденций: роста электронной компоненты и роста рассеяния).

На этом этапе обсуждения важно отметить следующее.

1) В области давлений, где наблюдается уменьшение сопротивления, теплопроводность не возрастает (за счет электронной компоненты), а резко убывает, причем для легированного образца величина аномалии заметно больше.

2) Минимум теплопроводности соответствует максимуму сжимаемости.

3) Во всем исследованном диапазоне давлений, в том числе и выше 7 ГПа, теплопроводность, по-видимому, остается в основном фононной.

Вообще говоря, однозначная интерпретация поведения теплопроводности в таком сложном случае на настоящий момент не представляется возможной. Рост теплопроводности при $P > 6$ ГПа можно объяснить и ростом электронной компоненты, но даже в этом случае она на порядок меньше теплопроводности нормальных металлов.

Для наглядного представления о взаимном расположении аномалий все измеренные зависимости в увеличенном масштабе собраны на рис. 7.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Попытка построения непротиворечивого объяснения полученных экспериментальных результатов, особенно отмеченных выше моментов разделения «электронного перехода» и коллапса решетки, уменьшения теплопроводности при росте электропроводности, странной металлизации с последующим уменьшением $\rho(P)$ почти на два порядка, требует принятия некоторых модельных представлений о механизме перехода с изменением валентности.

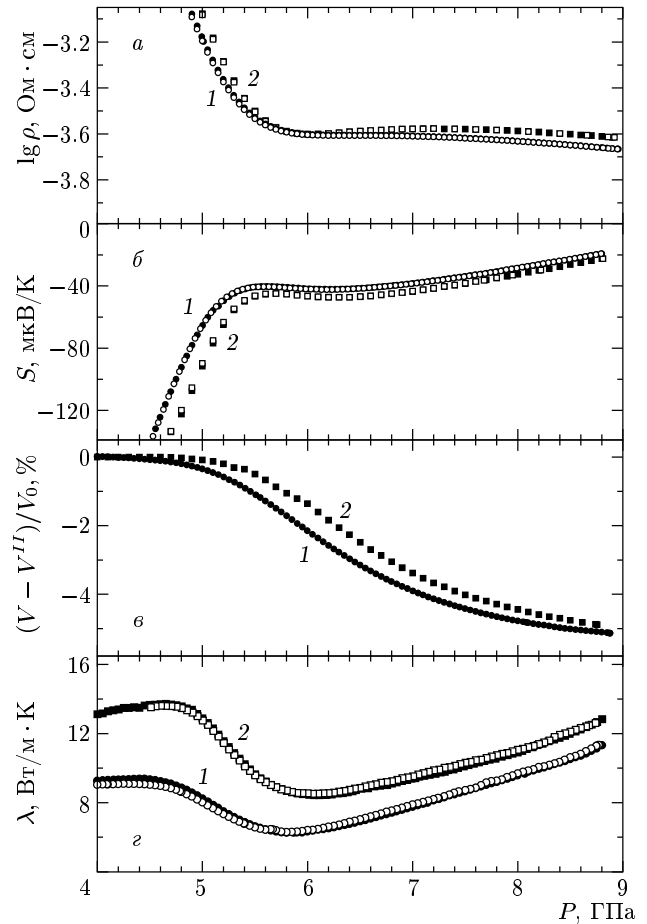


Рис. 7. Электронные и решеточные свойства стехиометрического (1) и легированного (2) образцов SmTe в области перехода с изменением валентности при увеличении (темные значки) и уменьшении (светлые значки) давления

К сожалению, прямое сравнение эксперимента с расчетом на базе различных теоретических моделей в настоящее время не представляется возможным. Даже расчет сопротивления (не говоря уже о термоэдс и теплопроводности) требует учета различных механизмов рассеяния на основе точных данных о фононном спектре и спектре элементарных возбуждений носителей тока, трактовка которых выходит за рамки одноэлектронного приближения. В этом смысле экспериментальные данные по явлениям переноса «неудобны» для оценки адекватности теоретических моделей. С другой стороны, электрические измерения можно проводить в условиях идеальной гидростатики с очень высокой точностью и малым шагом по давлению и получать детальную информацию о взаимосвязи различных этапов

перехода, что технически сложно или невозможно при использовании «удобных» экспериментальных методов (например, определение фононного спектра методом неупругого рассеяния нейтронов). Адекватность той или иной теоретической модели при таком подходе можно попытаться оценить не сравнением конкретных значений сопротивления, термоэдс и т.д. с расчетом, а непротиворечивостью описания в рамках этой модели всех этапов перехода на качественном уровне.

Нам представляется, что в рамках модели, основанной на представлении о флуктуациях электрона между $4f^65d^0$ - и $4f^55d^1$ -конфигурациями (promotion model, см., например, [1]), затруднительно объяснить плато на графиках термоэдс и сопротивления в области максимальной сжимаемости и другие отмеченные особенности. В этой модели изменения объема обычно связывают с изменением числа электронов в зоне проводимости, и при плавном изменении объема в диапазоне давлений 5.5–7 ГПа должны наблюдаться соответствующие изменения электронных кинетических коэффициентов, однако, как видно на рис. 7а и 7б, в этой области давления на графиках $\rho(P)$ и $S(P)$ наблюдается аномалия типа плато.

Экситонные модели, основанные на существовании «мелких» (10–20 мэВ) экситонных уровней, также не объясняют полученных результатов, так как в области высоких температур (300 К \approx 25 мэВ) не дают локализованных состояний электронов.

В случае состояния с промежуточной валентностью возможно существование экситонов, структура которых сильно связана с перестройкой фононного спектра. В экситонных моделях [4, 5, 7] переход с изменением валентности (плавный, как в SmSe, SmTe, или скачкообразный, как в SmS) происходит как следствие смягчения полносимметричной экситонной моды. Это колебание («дыхательная» мода) представляет собой радиальное смещение анионов, ближайших к рассматриваемому катиону самария. В этом процессе одновременно участвуют и электронная, и фононная подсистемы, что при некотором соотношении энергетических параметров дает сильное (резонансное) электрон-фононное взаимодействие, приводящее к радикальной перестройке электронного и фононного спектров. В таком колебании электрон, возбуждаясь из $4f^6$ -состояния, не попадает в зону проводимости, а оказывается локализованным на орбитали, конструируемой из $5d$ -состояний ближайших катионов с сохранением симметрии основного состояния. Эффективный потенциальный рельеф колебаний атомов приобрета-

ет несколько минимумов, соответствующих нескольким колебательным модам с различными положениями равновесия и частотами. Для последующего обсуждения экспериментальных данных настоящей работы необходимо принять во внимание появление в области высоких температур дополнительной, жесткой, резонансной моды колебаний, объясненное в работе [7]. По нашему мнению, экспериментальные результаты настоящей работы допускают непротиворечивое описание на основе экситонной модели, включающей два типа экситонных возбуждений: обычные «мелкие» экситоны, существенные в начале и в конце перехода, и «жесткие» экситоны, соответствующие высокотемпературной резонансной моде колебаний и определяющие поведение системы в области максимального ангармонизма (максимальной сжимаемости) в диапазоне давлений 5.5–7 ГПа.

Возвращаясь к обсуждению результатов, отметим, что при $P > 4$ ГПа все экспериментальные зависимости для легированного образца практически повторяют графики для стехиометрического образца с небольшим (около 0.2 ГПа) сдвигом в сторону больших давлений. При постановке задачи предполагалось, что переход «управляется» концентрацией носителей в зоне проводимости. Эффект оказался противоположного знака. Оказалось, что избыточные электроны в зоне проводимости мешают формированию экситонной неустойчивости, возможно, за счет эффектов экранирования, хотя могут быть и другие объяснения. Важным результатом является то, что переход определяется зависимостью ширины запрещенной зоны E_g от давления, но существенным при этом является не переход электронов в зону проводимости, а экситонная неустойчивость.

Рассмотрим теперь все «этапы» перехода, начиная со странного «металлического» состояния, возникающего при давлении 4 ГПа. Оценим разницу между величинами E_g (щель между состояниями $4f$ и $5d$, получаемая в оптических измерениях) и E_a (по температурной зависимости сопротивления). Согласно работе [12], $E_g = 0.63$ эВ при нулевом давлении и эта величина уменьшается с давлением со «скоростью» $dE_g/dP = -120$ мэВ/ГПа (экстраполяция к нулю дает 5.2 ГПа). По нашим данным $dE_a/dP = -145$ мэВ/ГПа, $E_a = 0$ при $P = 3.97$ ГПа, экстраполяция к нулевому давлению дает $E_a(0) = 575$ мэВ, т.е. $E_g - E_a \approx (55-150)$ мэВ. Таким образом, «металлическая» проводимость при $P > 4$ ГПа обусловлена, по-видимому, некоторыми проводящими состояниями, расположенными ниже дна $5d$ -зоны проводимости. Если предположить, что

они соответствуют ионизации низкоэнергетических экситонов, то их концентрация должна определяться отношением E_g/Δ_{ex} (где Δ_{ex} — энергия экситона, равная приблизительно 30 мэВ (взято из оценки $\hbar\omega/\Delta_{ex} \approx 0.15$ [5]), или 20 мэВ (энергия f - f -перехода [13])):

$$n \propto \exp(-E_g/\Delta_{ex}).$$

Если считать, что $E_g = 0$ при $P = 5.5$ ГПа (второй излом на кривой $\rho(P)$), то грубая оценка дает

$$\begin{aligned} \ln \rho(4 \text{ ГПа}) - \ln \rho(5.5 \text{ ГПа}) &= \\ &= 2.3 [\lg \rho(4 \text{ ГПа}) - \lg \rho(5.5 \text{ ГПа})] = 3.7. \end{aligned}$$

Тогда $E_g(4 \text{ ГПа}) \approx 3.7\Delta_{ex} \approx (70\text{--}110)$ мэВ, что удовлетворительно согласуется с проведенной выше оценкой разности $E_g - E_a$. На зависимости $(V - V^{II})(P)$, приведенной на рис. 7в, в этой области наблюдается плавно увеличивающийся дефект объема, что на качественном уровне согласуется с предлагаемым объяснением. Аномалия теплопроводности λ — максимум в районе 4.5 ГПа и последующее уменьшение (рис. 7г) — также объясняется ростом количества флуктуирующих атомов. Как уже отмечалось ранее, теплопроводность образцов — фононная с незначительным (10–20 %) электронным вкладом для легированного образца. Аномалия теплопроводности, так же как и аномалия на зависимости $V(P)$, может интерпретироваться как начинающееся при $P = 4$ ГПа плавно нарастающее отклонение от начальной линейной зависимости, при этом увеличивается как фон-фонное, так и электрон-фонное рассеяние (для легированного образца величина аномалии заметно больше). В этой области давлений поведение кинетических коэффициентов может быть с таким же успехом объяснено в рамках гибридизационных (promotion) моделей, так как при $T \approx 300$ К отделить «мелкие» экситоны от изменения электронного спектра за счет гибридизации не представляется возможным. Приведенное выше описание области 4–5.5 ГПа следует рассматривать не как доказательство правомерности экситонной модели, а как возможность описания экспериментальных данных и в рамках этой модели тоже.

Следующий этап перехода соответствует области давлений 5.5–7 ГПа, где зависимость $V(P)$ существенно изменяется (наблюдаются аномальная сжимаемость, коллапс решетки), а на зависимостях $\rho(P)$ и $S(P)$ возникает плато (плато на зависимости $S(P)$ в области аномальной сжимаемости было

обнаружено ранее [8]). Фактически, в области давлений, где наибольшая часть электронов покидает $4f^6$ -состояние, плотность состояний на уровне Ферми и ее производная не изменяются (вариант согласованного изменения плотности состояний и рассеяния на фононах маловероятен, так как на графиках теплопроводности соответствующая аномалия не наблюдается). В рамках экситонной модели [7] этот эффект можно объяснить следующим образом. Область максимальной сжимаемости соответствует максимальному ангармонизму колебаний атомов. Как следствие возросшего ангармонизма возникает резонансное колебание, являющееся одновременно и колебанием решетки, и колебанием зарядовой плотности («жесткий» экситон). Коллапс решетки соответствует изменению положения минимума потенциальной энергии этой моды колебаний, но число свободных носителей при этом не меняется (т. е. электроны, уходя с f -уровня, вовлекаются в этот колебательный процесс и в явления переноса заметного вклада не вносят).

Завершающий этап перехода ($P > 7$ ГПа) четких границ не имеет. Поскольку термин «переход с изменением валентности» не определяет конечного состояния системы, вопрос о «завершении» перехода следует отнести к области терминологии. В диапазоне давлений выше 7 ГПа сопротивление начинает уменьшаться, термоэдс растет, стремясь в положительную область, сжимаемость, оставаясь аномально большой, постепенно уменьшается. На количественном и качественном уровне эти характеристики соответствуют устойчивому состоянию с промежуточной валентностью, аналогичному подробно исследованной «золотой» фазе SmS.

В заключение следует отметить, что предложенное в работе описание процесса перехода в SmTe на основе экситонной модели состояния с промежуточной валентностью не следует рассматривать как окончательное и единственно возможное. Свою основную задачу авторы видели, скорее, в формулировке вопросов, касающихся взаимосвязи этапов перехода с изменением валентности, и получении экспериментальных данных, которые могут быть полезны для развития теоретических представлений о состоянии с промежуточной валентностью.

Авторы выражают свою признательность А. Ф. Барабанову и К. А. Кикоину за участие в обсуждении результатов и дискуссии по вопросам теории промежуточной валентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. N. Lander, and G. R. Choppin, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1994), Vol. 19, p. 222.
2. P. Wachter, A. Jung, and P. Steiner, *Phys. Rev. B* **51**, 5542 (1995).
3. S. D. Mahanti, T. A. Kaplan, and M. Barma, *J. Appl. Phys.* **49**, 2084 (1978).
4. К. А. Кикоин, *ЖЭТФ* **85**, 1000 (1983).
5. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, *ЖЭТФ* **94**, 237 (1988).
6. J. Neuenschwander and P. Wachter, *Phys. Rev. B* **41**, 12693 (1990).
7. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, *ЖЭТФ* **104**, 3810 (1993).
8. O. B. Tsiok, V. A. Sidorov, V. V. Bredikhin et al., *Sol. St. Comm.* **79**, 227 (1991).
9. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereschagin, and A. P. Novikov, *High Temp.-High Press.* **9**, 637 (1977).
10. L. G. Khvostantsev, V. A. Sidorov, and O. B. Tsiok, in: *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressures and Temperatures*, ed. by M. H. Manghnani and T. Yagi, Geophysical Monograph 101, American Geophysical Union (1998), p. 89.
11. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Press. Res.* **10**, 523 (1992).
12. E. Bucher, V. Narayanamurti, and A. Jayaraman, *J. Appl. Phys.* **42**, 1741 (1971).
13. G. Trawaglini and P. Wachter, *Phys. Rev. B* **30**, 5877 (1984).