

Diss. ETH No 7327

## PHASE TRANSITIONS IN THE TmSe - TmTe SYSTEM

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

Heinz BOPPART

Dipl. Phys. ETH  
born April 28, 1951  
citizen of St.Gallen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Wachter, examiner  
Prof. Dr. T.M. Rice, co-examiner

1983

## ABSTRACT

The  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  system is unique among the rare earth monochalcogenides as it shows a compositionally induced semiconductor to metal transition. For  $x \geq 0.4$  the compounds are semiconducting and for  $x < 0.18$  metallic. Both phases are separated by a miscibility gap in the composition range  $0.18 > x > 0.4$ .

In this work we investigate the pressure induced semiconductor-metal transition for various  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  compounds in a continuous measurement of the specific volume and the electrical resistivity. The transitions are continuous for  $x = 1.0, 0.83, 0.68$  and  $0.55$  with transition pressures of 2.5, 2.0, 1.4 and 1.2 GPa, respectively, for  $x = 0.4$  to 0.45, however, discontinuous with transition pressures varying from 0.3 to 0.5 GPa. The initial compressibilities for the semiconducting compounds increase from  $2.2 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$  for  $\text{TmTe}$  to  $\sim 5 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$  for  $\text{TmSe}_{0.60}\text{Te}_{0.40}$ . So far such high compressibilities have been a well known property only of intermediate valent metallic compounds.

The variation of the elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  in the semiconductor-metal transition of  $\text{TmSe}_{0.32}\text{Te}_{0.68}$  clearly indicates that the softening of the bulk modulus ( $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ) is mainly caused by the negative  $C_{12}$ . For the first time it could be shown that  $C_{12}$  becomes negative already in the semiconducting range. The pressure dependence of the elastic constants will be discussed in terms of attractive and repulsive contributions to the interaction potential.

The transport behavior of the semiconducting compounds can be well explained by the temperature induced activation of electrons from the  $4f^{13}$  level into the conduction band. This model is supported by the results of the Hall effect measurements on  $\text{TmSe}_{0.32}\text{Te}_{0.68}$  under pressure. The separation in energy of the  $4f^{13}$ - $4f^{12}5d$  states is  $\sim 200$  meV for this compound and the electron concentration  $n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  at ambient temperature and pressure. Just at the transition to the metallic state ( $\sim 1.4$  GPa)  $n$  is about  $2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$  which corresponds to  $\sim 10\%$  of all available electrons ( $n_{\text{Tm}} \approx 2 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ )

A large variety of effects is also revealed by the magnetic measurements. The metallic compounds show ferromagnetic order below  $\sim 5\text{K}$  with spontaneous moments being  $\sim 1 \mu_B$  both strongly dependent on composition, whereas the semiconducting compositions only exhibit magnetic order below  $\sim 0.2\text{K}$ . The measurements of the effective magnetic moment under pressure or as a variation of composition clearly indicate a divalent state of the Tm ions up to the transition to the metallic state.

This is in sharp contrast to the elastic behavior (volume, lattice constant, elastic constants and bulk modulus) suggesting a strong fd-mixing of the Tm ions already in the semiconducting range. Consequently a valence determination from the lattice constants on the one hand and the effective magnetic moments on the other hand can never agree at least in Tm compounds.

The pressure-volume curves will be presented in a diagram analogous to the liquid-gas phase transitions. At room temperature a critical transition pressure of 0.85 GPa and a critical concentration of  $x \approx 0.5$  can be established for the  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  system. The compound with the critical concentration plays the role of the critical isotherm and it will be shown that the valence transition can be well described by mean-field theory. At the end we will try to explain the observed effects in terms of a hybridization of the localized  $4f^{13}$  levels with the extended 5d band-like states.

## KURZFASSUNG

Das  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  System nimmt eine besondere Stellung in den Verbindungen der Seltenen Erd-Monochalkogeniden ein, da ein Uebergang vom halbleitenden in den metallischen Zustand durch chemische Variation induziert werden kann. Für  $x \geq 0.4$  sind die Verbindungen halbleitend, für  $x < 0.18$  hingegen metallisch. Beide Phasen werden durch eine Mischungslücke im Bereich  $0.18 < x < 0.4$  getrennt.

In dieser Arbeit studieren wir die druckinduzierten Halbleiter-Metall Uebergänge für verschiedene  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  Verbindungen durch die kontinuierliche Messung des spezifischen Volumens und des elektrischen Widerstandes. Der Uebergang ist kontinuierlich für  $x = 1.0, 0.83, 0.68$  und  $0.55$  mit Uebergangsdrücken von 2.5, 2.0, 1.4 und 1.2 GPa, bzw., für  $x = 0.4$  bis 0.45 hingegen diskontinuierlich mit Uebergängen variierend zwischen 0.3 und 0.5 GPa. Die Anfangskompressibilitäten nehmen von  $2.2 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$  für  $\text{TmTe}$  bis  $\sim 5 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$  für  $\text{TmSe}_{0.60}\text{Te}_{0.40}$  zu. Bis jetzt sind solch hohe Kompressibilitäten erst für zwischenvalent metallische Verbindungen bekannt gewesen.

Die Variation der elastischen Konstanten  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  und  $C_{44}$  in einem Halbleiter-Metall Uebergang an der Verbindung  $\text{TmSe}_{0.32}\text{Te}_{0.68}$  zeigt eindeutig, dass das Weichwerden des Kompressionsmoduls ( $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ) durch das Negativwerden von  $C_{12}$  verursacht wird. Es konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass ein negatives  $C_{12}$  bereits im halbleitenden Bereich auftritt. Die Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten wird im Rahmen eines einfachen Wechselwirkungspotentials diskutiert. Dabei wird vorallem das Wechselspiel zwischen anziehenden und abstossenden Beiträgen zum Potential aufgezeigt.

Das Transportverhalten der halbleitenden Verbindungen kann sehr gut beschrieben werden durch eine temperaturinduzierte Anregung von 4f Elektronen ins Leitungsband. Dieses Bild wird unterstützt durch Hall Effekt Messungen an  $\text{TmSe}_{0.32}\text{Te}_{0.68}$  unter Druck. Der energetische Abstand zwischen den  $4f^{13}$  und  $4f^{12}5d$  Zuständen beträgt ungefähr 200 meV für diese Verbindung und die Elektronenkonzentration ist  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$

bei Zimmertemperatur und Normaldruck. Am Uebergang zum metallischen Zustand ( $\sim 1.4$  GPa) ist die Elektronenkonzentration  $\sim 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , was ungefähr 10% aller verfügbaren Elektronen entspricht ( $n_{\text{Tm}} \approx 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ).

Auch im Magnetismus zeigt sich die Vielfalt dieses Systems. Die metallischen Verbindungen zeigen ferromagnetische Ordnung unterhalb  $\sim 5$  K mit einem spontanen Moment von  $\sim 1 \mu_B$ , im einzelnen abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung. Die halbleitenden Verbindungen hingegen ordnen erst unterhalb  $\sim 0.2$  K. Die Messungen des effektiven magnetischen Momentes unter Druck als auch in Abhängigkeit der Zusammensetzung zeigen die Zweiwertigkeit der Tm Ionen bis zum Uebergang in den metallischen Zustand in klarer Weise.

Dieses Resultat steht im Widerspruch zum elastischen Verhalten (Volumen, Gitterkonstanten, elastische Konstanten und Kompressionsmodul) das auf starke fd-Mischung im noch halbleitenden Bereich hinweist. Konsequenterweise kann eine Valenzbestimmung aus den Gitterkonstanten auf der einen Seite und den effektiven magnetischen Momenten auf der anderen Seite nie übereinstimmen, wenigstens in Tm Verbindungen.

Die Volumen-Druck Kurven werden in einem Diagramm dargestellt, welches stark an den Phasenübergang gas-flüssig erinnert. Bei Zimmertemperatur zeigt das System  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  einen kritischen Uebergangsdruck von 0.85 GPa und eine kritische Konzentration von  $x \approx 0.5$ . Diese kritische Konzentration spielt die Rolle einer kritischen Isotherme und es wird gezeigt werden, dass der Valenzübergang durch die Molekularfeldtheorie beschrieben werden kann. Am Ende wird der Versuch unternommen, die beobachteten Effekte in einem Modell von hybridisierten  $4f^{13}$  Zuständen mit ausgedehnten 5d bandartigen Zuständen zu erklären.