

- [5] Андрухив А. М., Иванов-Омский В. И., Миронов К. Е. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 13. С. 57—62.
[6] Андрухив А. М., Иванов-Омский В. И., Миронов К. Е., Цыпишка Д. И. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 19. С. 55—58.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
6 июля 1992 г.

УДК 546.65—16:537.31

© Физика твердого тела, том 34, № 11, 1992
Solid State Physics, vol. 34, № 11, 1992

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕРМОЭДС МОНОСУЛЬФИДА ИТТЕРБИЯ ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 20 ГПа

В. В. Щенников, Н. Н. Степанов

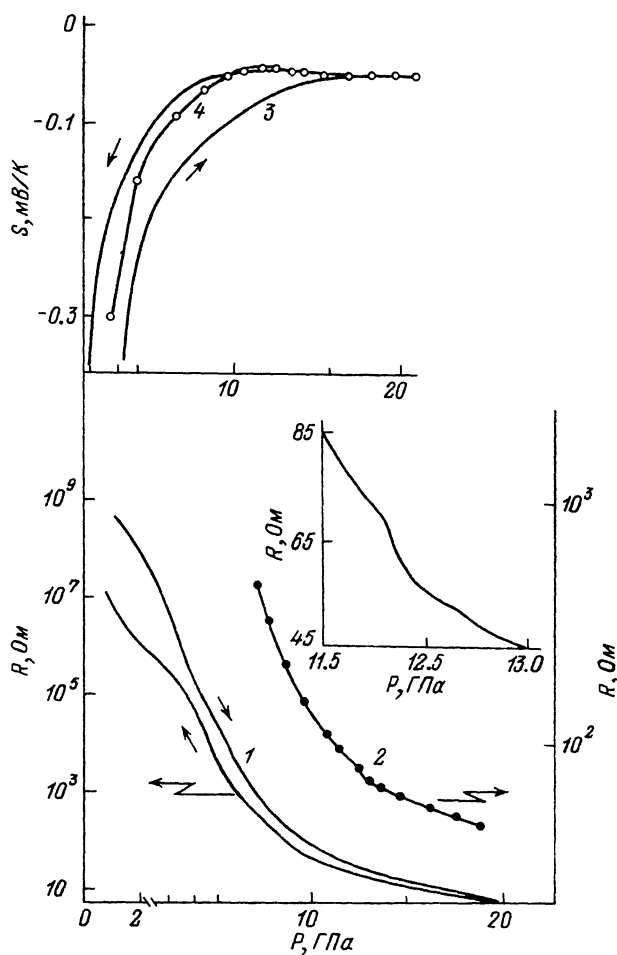
Моносulfид иттербия наравне с монохалькогенидами других двухвалентных редкоземельных металлов (MeX , где $Me = Sm, Eu, Yb$ и Tm в случае $TmTe$; $X = S, Se, Te$ и O в случае EuO) претерпевает под действием всестороннего сжатия изоструктурное фазовое превращение типа $NaCl-NaCl$ [1]. По мнению авторов [1], изоструктурный фазовый переход в YbS , начинающийся при давлении $P \approx 15$ ГПа, простирается на область P до 20 ГПа и обусловлен постепенным переходом ионов Yb из двух- в трехвалентное состояние. Однако, согласно данным исследований L_{III} -абсорбционных рентгеновских спектров YbS , под давлением до 34 ГПа [2] в указанном соединении уже при $P = 9$ ГПа происходит переход катионов в состояние переменной валентности (СПВ), причем последнее сохраняет устойчивость и в области P , превышающей 34 ГПа. Сопоставительный анализ экспериментальных данных по изучению влияния давления на кристаллическую структуру и электрические свойства MeX [1–11] позволяет выдвинуть предположение, что под давлением в YbS происходят последовательно два фазовых перехода: первый — в СПВ ионов Yb и второй — изоструктурный фазовый переход с сохранением СПВ катионов. Следует, по-видимому, ожидать, что второй фазовый переход в YbS будет сопровождаться резкими изменениями его электрических свойств, подобно тому как это происходит в EuO [6, 11].

С целью проверки этого предположения в настоящей работе проводились исследования барических зависимостей электросопротивления (R) и термоэдс (S) монокристаллов YbS в диапазоне P до 20 ГПа.

Образцы для исследований в форме дисков диаметром 0.2 и высотой 0.1 мм выкальвались из слитков, полученных методом направленной кристаллизации из расплава [12] и аттестованных с помощью рентгеновского и химического анализов. 1

Измерения R и S YbS выполнялись в камерах высокого давления с пуансонами из синтетических алмазов с диаметром рабочих площадок 0.8 мм [11, 13]. Изменение давления в камерах проводили как ступенчато, так и непрерывно. Величину генерируемого давления определяли из градуировочных графиков, построенных для каждой камеры по фазовым переходам в реперных веществах [14]. В экспериментах с непрерывным изменением давления на двухкоординатном потенциометре записывались зависимости логарифма сопротивления

¹ На монокристаллических образцах YbS , выколотых из этих же слитков, проводились исследования в [9].



Барические зависимости электросопротивления (R) и термоэдс (S) YbS.

1 — зависимость $R(P)$, полученная в режиме непрерывного изменения давления; образец № 1; 2 — зависимость $R(P)$, полученная в режиме ступенчатого изменения давления; образец № 2; 3 — зависимость $S(P)$, полученная в режиме непрерывного изменения давления; образец № 1; 4 — зависимость $S(P)$, полученная в режиме ступенчатого изменения давления; образец № 2. а — фрагмент зависимости $R(P)$ образца № 1.

или величины термосилы испытуемого образца в зависимости от усилия прессы, которое измерялось тензодатчиками. При измерении R образца электрический сигнал поступал на логарифмический преобразователь, выходное напряжение которого в диапазоне 0.1 Ом—1 ГОм пропорционально логарифму сопротивления образца. Методика измерений S была аналогична описанной в [13, 14]. На каждом из исследованных образцов проводилось несколько циклов измерений при повышении P и декомпрессии. Погрешность измерения P не превышала $\pm 10\%$. Относительная погрешность измерений S и R составляла 20 и 1% соответственно.

Обратим внимание на то обстоятельство, что режим непрерывной регистрации сигнала с образца предпочтительней при изучении фазовых превращений в сжимаемых материалах, поскольку в этом случае полученные зависимости показывают качественный вид кривых $R(P)$ и $S(P)$ и позволяют фиксировать аномалии электрических характеристик в момент фазовых переходов.

Типичные зависимости $R(P)$ и $S(P)$ для двух образцов YbS с различными удельными сопротивлениями ρ при нормальных условиях ($\rho \approx 10^6$ и $\approx 3 \cdot 10^3$ Ом·см соответственно для образца № 1 и № 2) представлены на рисунке.

Барическая зависимость электросопротивления образца № 1 в диапазоне давлений до 9 ГПа качественно повторяет полученную в [9]. При $P = 12 \pm 1$ ГПа на кривой $R(P)$ обнаруживается особенность в виде «ступеньки», которая более отчетливо видна на вставке рисунка 1, где в увеличенном масштабе воспроизведен фрагмент зависимости $R(P)$ YbS в барической области аномального поведения R . Указанная особенность проявляется также на зависимости $R(P)$ образца № 2. Далее с ростом P до 20 ГПа R обоих образцов незначительно убывает под давлением. Измерения $S(P)$ YbS оказались возможными при снижении R образцов на 2—3 порядка, т. е. при $P > 6$ ГПа. Знак термоэдс в этой барической области соответствует электронному типу проводимости. Под давлением S YbS убывает по абсолютной величине, а при $P = 12 \pm 1$ ГПа на зависимостях $S(P)$, снятых как в режиме непрерывного набора давления, так и ступенчатого, зафиксированы особенности в виде изломов (см. рисунок 1). При более высоких P S почти не меняется с давлением, стабилизируясь на уровне $S \approx -50$ мкВ/К. Следует отметить, что столь высокое значение $|S|$ не характерно для обычных металлов и косвенно свидетельствует о сохранении СПВ в YbS по крайней мере до $P = 20$ ГПа.

Аномалии барических зависимостей R и S YbS сопровождают, очевидно, изоструктурный фазовый переход, обнаруженный в этом соединении по изменению параметра решетки под давлением при $P \geq 15$ ГПа [1]. В [9] отмечалось, что данные работы [1] по ряду причин методического характера не могут претендовать на высокую точность и, следовательно, есть все основания полагать, что изоструктурный фазовый переход в YbS происходит при существенно меньшем давлении, а именно при $P = 12 \pm 1$ ГПа.

В результате проведенных в [1, 2, 9] и настоящей работе экспериментов можно считать установленным, что YbS испытывает под давлением последовательно два фазовых перехода: в СПВ катионов при $P \approx 9$ ГПа и изоструктурный переход (поскольку рентгенофазовый анализ не обнаруживает под давлением иной фазы, кроме исходной — B 1 [1, 2]) при $P \approx 12$ ГПа.

В заключение авторы хотели бы обратить внимание на полное подобие в поведении коэффициентов электропереноса R и S EuO [6, 10, 11] и YbS под давлением в барической области, соответствующей собственной проводимости ($P > 6$ ГПа) [6, 9–11]. По-видимому, это связано с сильной локализацией f -электронов наполовину и полностью заполненных $4f$ -оболочек ионов Eu и Yb.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. В. Голубкову (ФТИ РАН) за предоставление монокристаллов YbS.

Список литературы

- [1] Jayaraman A., Singh A. K., Chatterjee A., Usha Devi S. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 6. P. 2513—2520.
- [2] Schmiester G., Syassen K., Wortmann G., Holtzberg F., Kaldis E. // Abstr. of Contributed Papers. 12 AIRAPT and 27 EHPRG Int. Conf. on High Press. Sci. and Technol. 17—21 July. Paderborn. FRG. 1989. P. 12.
- [3] Jayaraman A., Dernier P. D., Longinotti L. D. // High Temp.-High Press. 1975. V. 7. N 1. P. 1—28.
- [4] Zimmer H. G., Takemura K., Syassen K. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 4. P. 2350—2352.
- [5] Щенников В. В., Степанов Н. Н., Смирнов И. А., Голубков А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3105—3110.
- [6] DiMarzio D., Croft M., Sakai N., Shafer M. W. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 16. P. 8891—8893.
- [7] Sidorov V. A., Stepanov N. N., Khvostantsev L. G., Tsiok O. B., Golubkov A. V., Oskotski V. S., Smirnov I. A. // Semicond. Sci. Technol. 1989. V. 4. N 4. P. 286—287.

- [8] Sidorov V. A., Khvostansev L. G., Tsiok O. B., Stepanov N. N., Golubkov A. V., Smirnov I. A. // Electronic transport properties of rare-earth monochalcogenides in the intermediatevalent state at high pressure up to 12 GPa. / 6th Int. Conf. on Crystal Field Effect and Heavy Fermion Physics. July 18—21. 1988. Frankfurt. FRG. С—60.
- [9] Сидоров В. А., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Степанов Н. Н., Голубков А. В., Смирнов И. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1128—1132.
- [10] Сидоров В. А., Степанов Н. Н., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Голубков А. В., Смирнов И. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1106—1110.
- [11] Шенников В. В., Гижевский Б. А., Чеботаев Н. М., Клинова Л. А. // ФММ. 1990. Т. 68. № 4. С. 82—88.
- [12] Голубков А. В., Сергеева В. М. // Физика и химия редкоземельных полупроводников (Химия и технология). Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск. 1977. С. 28—35.
- [13] Шенников В. В. // Расплавы. 1988. Т. 2. В. 2. С. 33—40.
- [14] Шенников В. В. // ФММ. 1989. Т. 67. № 1. С. 93—96.

Институт проблем машиноведения
АН Украины
Черновцы

Поступило в Редакцию
13 февраля 1992 г.

УДК 537.226.

© Физика твердого тела, том 34, № 11, 1992
Solid State Physics, vol. 34, № 11, 1992

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СЛОИСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ-ПОЛУПРОВОДНИКАХ $TlInSe_2$ И $TlGaSe_2$

К. Р. Аллахвердиев, Ф. М. Салаев, Ф. А. Микаилов,
Т. С. Мамедов

Слоистые сегнетоэлектрики-полупроводники $TlInS_2$ и $TlGaSe_2$, обладающие при комнатной температуре симметрией, с понижением температуры претерпевают последовательно фазовые переходы (ФП) в несоразмерную (при температуре 216 и 120 К соответственно) и сегнетоэлектрическую (при 201 и 110 К соответственно) фазы [1, 2]. Исследования физических свойств $TlInS_2$ при низких температурах ($T < 77$ К) выявили ряд особенностей, указывающих на возможность низкотемпературных ФП в этом кристалле. Так, в работе [3] при исследовании спектров комбинационного рассеяния $TlInS_2$ вблизи температуры 75 К было обнаружено взаимодействие двух оптических мод (с частотами ~ 42 и ~ 39 cm^{-1} при 12 К), в результате которого происходит их «отталкивание» при дальнейшем росте температуры. При этом одна из низкочастотных поперечных оптических мод (42 cm^{-1}) в области ~ 75 К проявляет характерные черты сегнетоэлектрического возбуждения. В работах [4, 5] в температурных зависимостях параметра элементарной ячейки и диэлектрической проницаемости (на частоте 10 МГц) кристаллов $TlInS_2$ обнаружены аномалии в окрестности ~ 80 К. Эти аномалии рассматриваются авторами [4] как ФП в несоразмерную фазу (НФ), а в работе [5] предполагается, что указанный переход является ФП в соизмеримую фазу из НФ, реализующейся при 170 К.

В настоящей работе приводятся результаты исследований диэлектрических свойств кристаллов $TlInS_2$, а также $TlGaSe_2$ при низких температурах. Кристаллы были выращены при помощи модифицированного метода Бриджмена в Институте физики АН Азербайджана. Диэлектрическая проницаемость измерялась мостовым методом на частоте 1 КГц. Для исследования петель диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Гц использовалась модифицированная схема Сойера—Тауэра. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Точность измерения температуры ± 0.05 К.