

УДК 546.65—16 537.31

ПЕРЕХОД EuO В МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ ДО 10 ГПа

*В. А. Сидоров, Н. Н. Степанов, Л. Г. Хвостанцев, О. Б. Циок,
А. В. Голубков, И. А. Смирнов*

Проведено исследование зависимости электросопротивления монокристаллических образцов монооксида европия от давления всестороннего сжатия до 10 ГПа в температурном интервале $T=300\div 450$ К. Показано, что под давлением $P=10$ ГПа и $T \geq 300$ К в EuO наблюдается переход к металлическому типу электропроводности. Указанный переход предшествует изоморфному фазовому переходу EuO в состояние с переменной валентностью ионов европия.

Обнаруженный в монооксиде европия непрерывный изоморфный фазовый переход (ИФП) в состояние с переменной валентностью (СПВ) ионов европия при всестороннем сжатии $P=13\div 15$ ГПа [1] стимулировал появление ряда работ, посвященных изучению этого эффекта [3-6].

В [3] проведено исследование электросопротивления (R) монооксида европия под давлением $4 \leq P \leq 25$ ГПа в температурном диапазоне $77\div 300$ К. Измерения $R(P)$ монокристаллов EuO с размерами $\sim 100 \times 50 \times 5$ мкм проводились двухзондовым методом в камере высокого давления с алмазными наковальнями. Средой, передающей давление, служили пленки мэйлара толщиной ~ 1 мкм.

На основании полученных экспериментальных данных с учетом результатов работ [1, 7] в [3] построены барические зависимости термической ширины запрещенной зоны E_f (при $T=300$ К) и температуры фазового перехода EuO в ферромагнитное состояние (T_c) в области $P \leq 25$ ГПа. Согласно [3], в диапазоне давлений, предшествующих ИФП в СПВ ($0\div 13$ ГПа), E_f EuO линейно убывает под давлением с барическим коэффициентом $\beta = \partial E_f / \partial P = 65$ мэВ/ГПа и принимает значение $E_f \sim 0.3$ эВ при $P=13$ ГПа. ИФП в СПВ сопровождается резким уменьшением величины E_f (при $P=15$ ГПа и $T=300$ К $E_f \sim 0.1$ эВ), при этом фазовый переход EuO в ферромагнитное состояние, как ранее предполагалось в [1], не происходит. Иными словами, из результатов работы [3] следует, что при $P=13$ ГПа и $T=300$ К EuO представляет собой невырожденный полупроводник, претерпевающий в интервале давлений ~ 2 ГПа ($13 \leq P \leq 15$ ГПа) непрерывный ИФП в СПВ, т. е. своеобразный аналог SmSe и TmTe [9, 10]. Однако выводы работы [3] в этой части представляются недостаточно обоснованными по следующим причинам. 1) Из анализа барической зависимости электросопротивления EuO при $T=300$ К следует, что в диапазоне $P=6\div 8$ ГПа кривая $R(P)$ претерпевает излом (авторы [3] его не комментируют), который, по-видимому, связан с изменением бари-

¹ В более ранней работе [2] сообщалось, что EuO испытывает скачкообразный ИФП в СПВ под давлением $P=30$ ГПа.

² Под термической шириной запрещенной зоны в полупроводниковых монохалькогенидах редкоземельных элементов (РЗЭ) подразумевается энергетический зазор между $4f^7$ -энергетической полосой и дном зоны проводимости, образованной $5d(6s)$ -состояниями ионов РЗЭ [8].

ческого коэффициента сдвига $4f^7$ -энергетической полосы относительно дна $5d(6s)$ -зоны. 2) Определение $E_f(P)$ по результатам низкотемпературных измерений $R(P)$ не вполне корректно, поскольку фазовому переходу EuO в ферромагнитное состояние (ФПФС) при низких температурах ($T_c=69.5$ К при $P=0$) предшествует аномальный рост электросопротивления в парамагнитной области [11]; под давлением T_c EuO возрастает [12] и все особенности в поведении $R(P, T)$, связанные с ФПФС, сдвигаются в сторону более высоких температур. 3) Экспериментальные погрешности электрических измерений в аппаратуре высокого давления типа наковален, связанные с точностью определения давления в камере (~ 1 ГПа), неконтролируемым градиентом давления в твердофазной среде, методом измерения электросопротивления и малыми размерами образцов не позволяют достаточно надежно разделить термическое и барическое изменение R и построить достоверную зависимость $E_f(P)$.

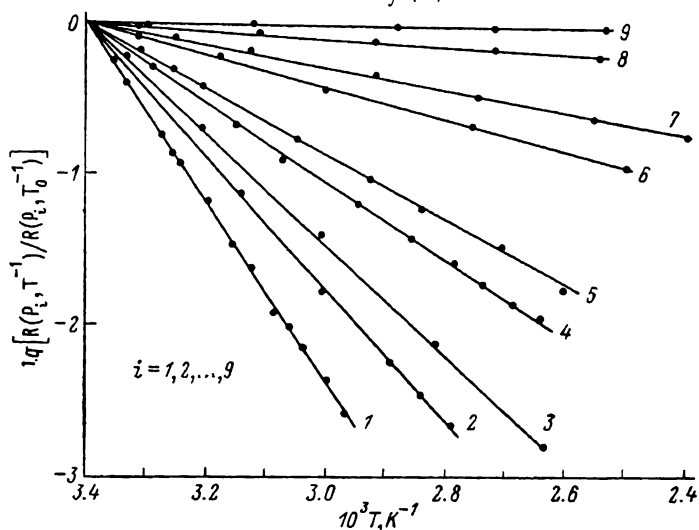


Рис. 1. Зависимость $\lg [R(P_i, T^{-1})/R(P_i, T_0^{-1})]$ при различных давлениях P_i . $P_1=0, P_2=2.6, P_3=3.3, P_4=3.5, P_5=4.0, P_6=6.2, P_7=7.0, P_8=8.7, P_9=10$; $T_0=300$ К (при $P_1=0$ измерения проводились вне камеры высокого давления).

В связи с вышеизложенным представляет интерес исследование барических зависимостей электросопротивления достаточно крупных монокристаллов EuO в температурном диапазоне $T \geq 300$ К с применением аппаратуры высокого давления, обеспечивающей высокую степень гидростатичности генерируемого давления и точности определения P, T и R . С этой целью в настоящей работе изучались зависимости электросопротивления монокристаллических образцов EuO под давлением до 10 ГПа в интервале температуры 300–450 К.

Эксперименты проводились в камере высокого давления типа «Тороид» [13] при гидростатическом сжатии до 9 ГПа и квазигидростатическом — до 10 ГПа. В качестве жидких сред применялись петролейный эфир (до 5.5 ГПа) и метанол-этаноловая смесь 4 : 1 (до 9 ГПа). Средой, передающей на образец квазигидростатическое давление, служил пирофиллит. Точность измерения давления до 3 ГПа — ± 0.01 ГПа; при $3 \leq P \leq 10$ ГПа — ± 0.1 ГПа; точность определения температуры — ± 2 К. Измерения электросопротивления проводились четырехзондовым методом на постоянном токе. Погрешность относительных измерений $R = 0.5\%$. Более подробно методика измерений $R(P, T)$ изложена в [14].

Монокристаллы EuO были получены методом термического восстановления Eu_2O_3 в присутствии металлического европия. Образцы для исследований выкалывались из исходных слитков и имели размеры $\sim 1 \times 1 \times 3$ мм. Их удельное электросопротивление при атмосферном давлении и комнат-

ной температуре $\rho = 8.5 \cdot 10^7$ Ом·см. По своим электрическим параметрам образцы EuO были идентичны исследованным в [15].

На рис. 1 представлены изобары электросопротивления EuO при давлениях до 10 ГПа в температурном диапазоне $300 \leq T \leq 450$ К. По углу наклона прямых $\lg [R(P_i, T^{-1})/R(P_i, T_0^{-1})]$, где $T_0 = 300$ К, рассчитывались величины энергии активации носителей тока E_a при различных фиксированных давлениях P_i . Результаты расчета приведены на рис. 2. Барическая зависимость электросопротивления EuO при $T = T_0$ представлена на рис. 3.

Анализ полученных результатов проведем на основе модели электропереноса в полупроводниковой фазе монооксида европия [16]. Электроперенос в EuO при $P = 0$ и $T = T_0$ осуществляется электронами проводимости, активированными в $5d$ ($6s$)-зону с донорных уровней и из $4f^7$ -энергетической полосы, причем последнюю вследствие слабого перекрытия

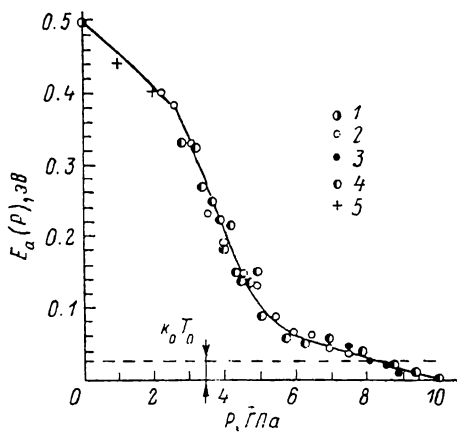


Рис. 2. Барическая зависимость энергии активации E_a монооксида европия.

1 — значение получено из результатов измерений $R(T)$ EuO вне камеры высокого давления; 2 — среда, передающая давление, — петролейный эфир; 3 — среда — метанол-этаноловая смесь (4 : 1); 4 — пиррофиллит; 5 — данные работы [15].

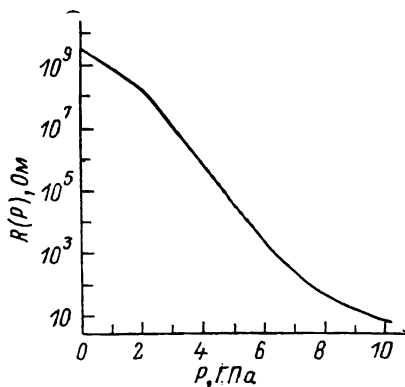


Рис. 3. Барическая зависимость электросопротивления образца EuO.

Кривая $R(P)$ построена на основании результатов трех измерений в различных средах, передающих давление.

волновых функций f -электронов можно рассматривать как систему донорных уровней с концентрацией $N_f \sim 10^{22}$ см $^{-3}$ и энергией $E_f = -1.12$ эВ относительно дна зоны проводимости. Кроме того, глубоко в запрещенной зоне EuO расположены энергетические уровни акцепторов, частично компенсирующих доноры.

При атмосферном давлении энергия активации носителей тока $E_a = 0.5$ эВ. Под действием всестороннего сжатия E_a линейно убывает и принимает значение $E_a = 0.4$ эВ при $P = 2.2$ ГПа. С учетом частичной компенсации величину E_a следует рассматривать как энергию ионизации донорных примесей, энергетические уровни которых при $P = 0$ и $T = T_0$ расположены на расстоянии $E_d = -0.5$ эВ относительно дна $5d$ ($6s$)-зоны; при $P = 2.2$ ГПа — на расстоянии $E_d = -0.4$ эВ. Барический коэффициент сдвига донорных уровней относительно дна зоны проводимости $\beta = \partial E_d / \partial P$ рассчитывался по формуле

$$\beta = \partial E_a / \partial P = -\partial^2 \{ \ln [R(P, T^{-1}) / R(P, T_0^{-1})] \} / \partial P \partial (T^{-1}). \quad (4)$$

В диапазоне $P \leq 2.2$ ГПа $\beta = 45$ мэВ/ГПа; коэффициент пьезосопротивления всестороннего сжатия $\Pi_g = \partial \ln R / \partial P = -1.7$ ГПа $^{-1}$. Полученные значения величин β и Π_g хорошо согласуются с результатами [15] в указанной области P .

Под давлением $P > 2.2$ ГПа барические зависимости энергии активации и электросопротивления претерпевают излом и наклон кривых резко

возрастает: $\partial E_a / \partial P$ принимает значение -122 мэВ/ГПа; $P_g = -3$ ГПа $^{-1}$. Это, по-видимому, связано с переходом от примесной проводимости к собственной, обусловленной термоактивацией электронов в зону проводимости с $4f^7$ -донорных уровней. Вследствие высокой концентрации $4f^7$ -центров в EuO степень компенсации их акцепторами пренебрежимо мала и $E_a = |E_f|/2$. В результате расчета барического коэффициента сдвига $4f^7$ -доноров по формуле (1) получено значение $\beta = \partial E_f / \partial P = 2 \frac{\partial E_a}{\partial P} = 244$ мэВ/ГПа.

При $P > 5$ ГПа наклон зависимостей $E_a(P)$ и $R(P)$ уменьшается. Возможно, это является следствием изменения упругих свойств кристаллов EuO под давлением. В области $P \simeq 7$ ГПа энергия активации достигает величины $\sim k_0 T_0$, и в EuO наступает вырождение свободных носителей тока. В точке $P=10$ ГПа величина E_a обращается в нуль; при $P \geq 10$ ГПа $\partial R / \partial T > 0$, что характерно для металлического состояния.

Температурная зависимость электросопротивления монооксида европия приобретает металлоподобный характер в тот момент, когда под действием всестороннего сжатия уровень химического потенциала (μ) в исследуемом образце смыкается с дном зоны проводимости. Это дает возможность определить концентрацию электронов (n) в зоне проводимости EuO при $P=10$ ГПа и $T=300$ К по формуле [17]

$$n = N_c F_{3/2}(\mu^*), \quad (2)$$

где $N_c = (2m^* k_0 T)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3$ — эффективная плотность состояний в $5d(6s)$ -зоне; $m^* = m_0$ — эффективная масса носителей заряда в этой же зоне [12];

$$F_r = \int_0^\infty \left[-\frac{\partial f_0(\mu^*)}{\partial x} \right] x^r dx \text{ — однопараметрический интеграл Ферми; } f_0 =$$

$= [1 + \exp(x - \mu^*)]^{-1}$ — функция распределения Ферми; $x = E/k_0 T$ — приведенная энергия; $\mu^* = \mu/k_0 T$ — приведенный химический потенциал. При $T=T_0$ и $\mu^*=0$ получаем $n|_{P=10} = 1.9 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Предположим далее, что подвижность электронов проводимости пренебрежимо мало меняется под действием всестороннего сжатия по сравнению с ростом их концентрации в $5d(6s)$ -зоне, и, используя данные $R(P)$, оценим концентрацию свободных носителей тока в EuO при $P=0$ и $T=T_0$. Электросопротивление EuO под давлением 10 ГПа уменьшается в $\sim 10^9$ раз, следовательно, концентрация электронов проводимости возрастает в $\sim 10^9$ раз. Таким образом, исходная концентрация носителей тока в EuO при $T=T_0$, $n|_{P=0} \approx n|_{P=10} \cdot 10^{-9} \sim 10^{10}$ см $^{-3}$. Полученное значение $n|_{P=0}$ хорошо согласуется с данными по концентрации электронов проводимости, полученными из измерений постоянной Холла в стехиометрических образцах EuO при атмосферном давлении и комнатной температуре [18]. Этот результат оправдывает введенное выше предположение относительно слабой барической зависимости подвижности электронов проводимости.

В заключение отметим следующий факт: в интервале давлений 4–10 ГПа (перекрывающийся барический диапазон измерений R в [3] и настоящей работе) изменение $R(P)$ EuO под давлением в [3] на порядок меньше, чем определено нами. По-видимому, это связано с сильной негидростатичностью давления между алмазными пуансонами.

В результате проведенных экспериментов установлено: 1) изменение электросопротивления EuO при $T=300$ К под давлением обусловлено в основном ростом концентрации электронов в зоне проводимости; 2) термическая ширина запрещенной зоны E_f нелинейно убывает с ростом P ; 3) переход к металлическому характеру проводимости в EuO под давлением предшествует ИФП в СПВ.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурного и фазового анализа образцов и В. С. Оскотскому за участие в обсуждении результатов работы.

- [1] Zimmer H. G., Takemura K., Syassen K., Fischer K. Phys. Rev. B, 1984, vol. 29, N 4, p. 2350—2352.
- [2] Jayaraman A., Singh A. K., Chatterjee A., Usha Devi S. Phys. Rev. B, 1974, vol. 9, N 6, p. 2513—2520.
- [3] DiMarzio D., Croft M., Sakai N., Shafer M. W. Phys. Rev. B, 1987, vol. 35, N 16, p. 8891—8893.
- [4] Vlasov S. V., Farberovich O. V. Phys. St. Sol. (b), 1986, vol. 133, N 2, p. 601—609.
- [5] Farrell I. N., Taylor R. D. Bull. Am. Phys. Soc., 1986, vol. 31, N 3, p. 500.
- [6] Taylor R. D., Farrell J. N. Bull. Am. Phys. Soc., 1987, vol. 32, N 3, p. 763—764.
- [7] Kasuya T. J. Appl. Phys., 1970, vol. 41, N 3, p. 1090—1091.
- [8] Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [9] Гаверилук А. Г., Сидоров В. А., Смирнов И. А., Степанов Н. Н., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Барабанов А. Ф., Голубков А. В. ФТТ, 1986, т. 28, N 7, с. 2135—2139.
- [10] Jayaraman A., Vischer E., McWhan D. B. In: Proc. of the 8th Rare Earth Research Conf., 1970, USA, Reno, Nevada, vol. 1, p. 333—344.
- [11] Oliver M. R., Dimmock J. O., McWhorter A. L., Reed T. B. Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 3, p. 1078—1098.
- [12] McWhan D. B., Souers P. C., Jura G. Phys. Rev., 1966, vol. 143, N 2, p. 385—389.
- [13] Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. High Temp.—High Press., 1977, vol. 9, N 6, p. 637—639.
- [14] Khvostantsev L. G., Sidorov V. A., Shelimova L. E., Abrikosov N. Kh. Phys. St. Sol. (a), 1982, vol. 74, N 1, p. 185—192.
- [15] Соколова Г. К., Самохвалов А. А., Родионов К. П. ФТТ, 1971, т. 13, № 4, с. 1244—1246.
- [16] Самохвалов А. А. В кн.: Редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977, с. 5—47.
- [17] Аскеров Б. М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1970. 303 с.

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

Поступило в Редакцию
11 ноября 1987 г.