

УДК 546.65—16 : 537.31

ТЕРМОЭДС И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ
МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ САМАРИЯ
ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В. В. Щенников, Н. Н. Степанов, И. А. Смирнов, А. В. Голубков

В камерах высокого давления из синтетических алмазов проведены исследования барических зависимостей термоэдс S и электросопротивления R монокристаллов самария (SmX , $X=\text{S, Se, Te}$) в диапазоне давлений до 35 ГПа. Показано, что в интервале $P \approx 20 \div 35$ ГПа термоэдс SmX практически не зависит от давления предположительно вследствие перехода ионов Sm в устойчивое трехвалентное состояние. Относительно высокие значения $S \approx +10 \div 15$ мкВ/К в диапазоне $20 \lesssim P \lesssim 35$ ГПа обусловлены особенностями электронного спектра высокобарических фаз SmX .

Под действием всестороннего сжатия монокристаллы самария (SmX , где $X=\text{S, Se, Te}$) претерпевают изоструктурные фазовые превращения, в результате которых ионы Sm переходят в состояние с переменной валентностью (СПВ) [1, 2].

На основании анализа барических зависимостей удельного электросопротивления ρ и термоэдс S SmX установлено, что СПВ катионов указанных соединений существует в очень широком диапазоне давлений (по крайней мере до 12 ГПа) [3-5]. Согласно оценке, полученной в [4], СПВ в SmS и SmSe сохраняет устойчивость вплоть до давлений $P \approx 20$ ГПа.

Изучение СПВ в монокристалле самария приобретает новый аспект по сравнению с таковым в SmS и SmSe : при всестороннем сжатии $P \approx 12$ ГПа SmTe претерпевает скачкообразный структурный фазовый переход (СФП) типа $\text{NaCl}-\text{CsCl}$ (из ГЦК- в ОЦК-решетку) [1]. Экспериментальные данные по изучению процессов электропереноса в монокристалле самария под давлением [5], а также результаты расчета электронного спектра указанного соединения в ГЦК- и ОЦК-фазах [6] позволяют прийти к заключению, что после завершения в SmTe СФП ионы Sm находятся в СПВ. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей эволюции СПВ ОЦК-фазы SmTe под действием всестороннего сжатия ($P \geq 12$ ГПа).

В настоящей работе предпринята попытка определить барическую область существования СПВ катионов SmX . С этой целью проводились исследования термоэдс и электросопротивления монокристаллов SmX под давлением до 35 ГПа при $T=300$ К.

Монокристаллы SmX были получены методом направленной кристаллизации из расплава [7]. Образцы для исследований выкалывались из исходных слитков и имели форму дисков диаметром ~ 0.2 и высотой ~ 0.1 мм.¹

Давление до 35 ГПа создавалось в камерах высокого давления с пуансонами (наковальнями) из синтетических алмазов. В процессе исследований использовались пуансоны с диаметром рабочих площадок 0.8 и 0.6 мм. Прижимными электрическими контактами к образцам служили платиносеребряные ленточки толщиной 0.005 и шириной 0.1 мм.

¹ Ранее в монокристаллических образцах SmX , выколотых из этих же слитков, изучалось поведение S и ρ под давлением до 12 ГПа [3-5].

Измерения термоэдса и электросопротивления SmX проводились в двух режимах. В первом при фиксированных значениях P одновременно измерялись S и R . Во втором на двухкоординатном потенциометре регистрировались зависимости электрического сигнала, пропорционального величине S или R , от давления (усилия пресса). В этом случае полученные зависимости показывают качественный вид кривых $S(P)$ и $R(P)$ и позволяют наблюдать аномалии барических зависимостей S и R .

Градуировка давления в камерах была выполнена резистивным методом по фазовым переходам в реперных веществах [8]. Усилие пресса изме-

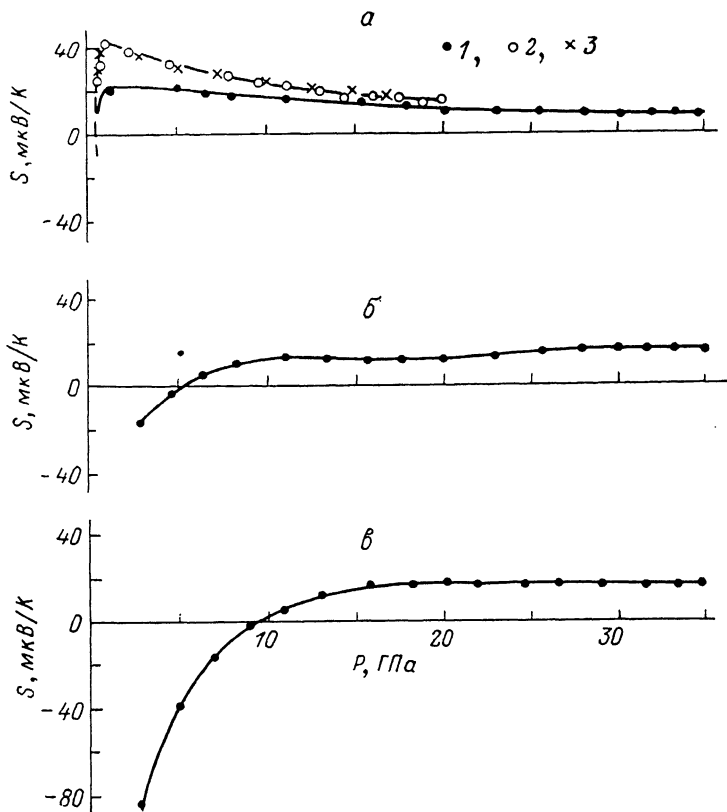


Рис. 1. Барические зависимости термоэдса монохалькогенидов самария.

a — SmS , $б$ — SmSe , $в$ — SmTe . 1—3 — номера образцов.

рялось с помощью тензодатчиков. Погрешность измерения давления составляла $\pm 10\%$; относительная погрешность измерений S и R не превышала $\pm 10\%$ и $\pm 1\%$ соответственно. Более подробно методика измерений S и R описана в [9].

Барические зависимости термоэдса и электросопротивления SmX представлены на рис. 1—4. Проведем анализ полученных результатов отдельно для каждого из исследованных соединений.

1. Моносульфид самария

Зависимость термоэдса SmS от давления в диапазоне P до 12 ГПа совпадает с известной [4] (рис. 1, a). Небольшой разброс данных, особенно в области $P \approx 3$ ГПа, где $S(P)$ SmS имеет максимум, обусловлен неоднородностью распределения давления в наковальнях при относительно невысоких значениях P .

В интервале $P \approx 10 \div 20$ ГПа термоэдс SmS уменьшается с ростом давления, одновременно убывает по абсолютной величине и барический коэффициент термоэдса ($\partial S/\partial P$). В диапазоне $20 \leq P \leq 35$ ГПа зависи-

мость $S(P)$ выполаживается, $\partial S/\partial P \approx 0$; термоэдс при этом имеет значение $S \approx +10$ мкВ/К.

Электросопротивление SmS после завершения в последнем изоструктурного фазового перехода при $P \approx 0.65$ ГПа [1] продолжает довольно сильно убывать под давлением вплоть до ≈ 12 ГПа (рис. 3, а, б). В барическом интервале 12—35 ГПа R слабо зависит от P . Принимая во

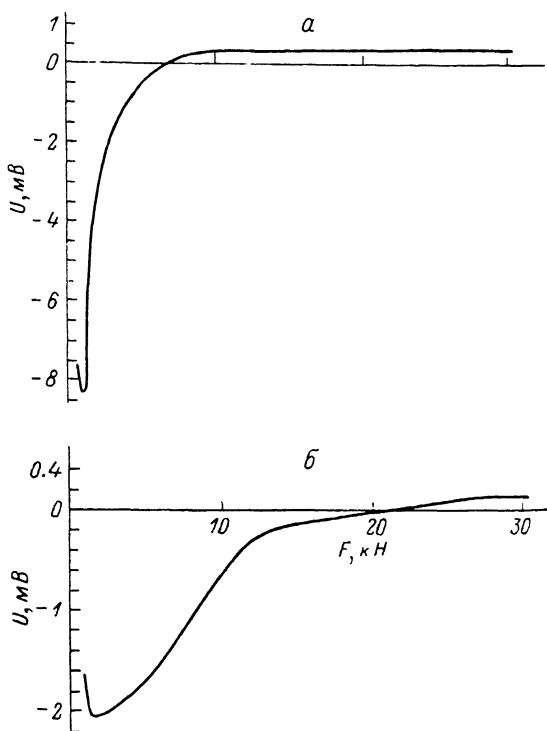


Рис. 2. Зависимости термоэлектрического сигнала образцов SmSe (а) и SmTe (б) от усилия, развиваемого прессом.

Диаметр рабочих площадок пуансонов (мм), P (ГПа); при максимальном усилии пресса: а — 0.6, $P \approx 35$; б — 0.8, $P \approx 18$.

внимание уменьшение геометрических размеров образцов при всестороннем сжатии, можно утверждать, что ρ SmS в указанной области P практически не зависит от давления.

2. Моноселенид самария

Барическая зависимость термоэдс SmSe при $P \leq 12$ ГПа качественно повторяет полученную в [3] (рис. 1, б; 2, а). В согласии с результатами работы [3] под давлением $P \approx 10$ ГПа $\partial S/\partial P$ SmSe меняет знак и термоэдс S начинает убывать с ростом P . В барическом интервале 20—22 ГПа термоэдс незначительно возрастает под давлением и при $P \approx 22$ ГПа принимает значение $S \approx +15$ мкВ/К. Дальнейшее увеличение P до 35 ГПа не приводит к изменению величины SmSe.

Электросопротивление SmSe в СПВ ($P > 3.4$ ГПа [3]) заметно уменьшается при всестороннем сжатии до 12 ГПа (рис. 3, а; 4, а). При $P \approx 11$ ГПа на зависимости $R(P)$, снятой в режиме непрерывного изменения давления (рис. 4, а), наблюдается излом. Аналогичная особенность в поведении $R(P)$ отмечается также в области $P \approx 22$ ГПа, где наблюдается рост $S(P)$. По-видимому, указанные аномалии в зависимости $R(P)$ (и $S(P)$) связаны с особенностями структуры электронного спектра SmSe, а не с фазовыми переходами в нем, поскольку данные рентгеноструктурного анализа, полученные под давлением до 25 ГПа [10], свидетельствуют об отсутствии фазовых превращений SmSe в области

$P \approx 5 \div 25$ ГПа. В интервале давлений $\approx 12 \div 22$ ГПа R SmSe слабо зависит от P , при $P \approx 22$ ГПа испытывает, как указывалось выше, небольшой излом и далее убывает под давлением до 35 ГПа с тем же барическим коэффициентом электросопротивления $\partial R/\partial P$, что и $R(P)$ SmS.

3. Монотеллурид самария

В диапазоне давлений до 12 ГПа барические зависимости S и R SmTe в общих чертах воспроизводят результаты работы [5] (рис. 1, а; 2, б). В окрестности СФП со стороны ГЦК-фазы SmTe имеет отрицательную, близкую к нулю, термоэдс. В точке СФП термоэдс не претерпевает скачкообразного изменения — зависимость $S(P)$ ОЦК-фазы SmTe

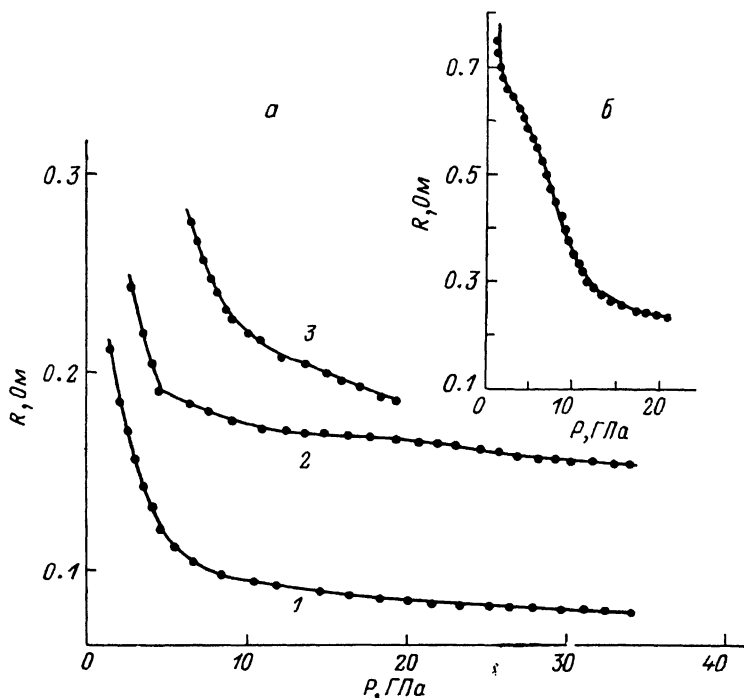


Рис. 3. Барические зависимости электросопротивления монохалькогенидов самария.
а: 1 — SmS, образец № 1; 2 — SmSe; 3 — SmTe; б: SmS, образец № 2.

является плавным продолжением $S(P)$ ГЦК-фазы. Под действием всестороннего сжатия $P \approx 10$ ГПа $S(P)$ переходит в область положительных значений и продолжает возрастать вплоть до ≈ 20 ГПа. При $P \geq 20$ ГПа термоэдс достигает величины $S \approx +15$ мкВ/К и далее практически не меняется с ростом давления до 35 ГПа.

Электросопротивление монотеллурида самария в СПВ ($P > 5.2$ ГПа [5]) довольно быстро убывает под давлением и при $P \approx 10 \div 12$ ГПа резко падает (рис. 3, а; 4, б) вследствие фазового перехода SmTe в ОЦК-решетку. Скачкообразное уменьшение R отчетливо наблюдается на зависимости $R(P)$, полученной в режиме непрерывного изменения давления (рис. 4, б). Величина $R(P)$ SmTe в фазе типа CsCl продолжает заметно уменьшаться при всестороннем сжатии до ≈ 20 ГПа. При более высоких давлениях ($20 \leq P \leq 35$ ГПа) R практически не зависит от P .

В результате проведенных исследований обнаружена характерная особенность в поведении S и R SmX под действием всестороннего сжатия — в барическом диапазоне $P \approx 20 \div 35$ ГПа зависимости $S(P)$ и $R(P)$ выполаживаются. Этот экспериментальный факт может служить указанием на то, что под давлением $P \approx 20$ ГПа в SmX завершается переход катионов из СПВ в состояние с постоянной (целочисленной)

валентностью; при $P \geq 20$ ГПа ионы Sm находятся в трехвалентном состоянии и SmX в силу этого должны быть аналогами одновалентных металлов. Обоснуем сказанное посредством следующих рассуждений.

Структура электронных энергетических спектров SmX в СПВ характеризуется в первую очередь тем, что в зоне проводимости, образованной $5d(6s)$ -состояниями катионов [11], на уровне химического потенциала μ расположен узкий пик гигантской плотности состояний (f -резонанс),² возникающий в спектре вследствие квантовых флуктуаций между разными электронными конфигурациями ионов $Sm - 4f^6 (Sm^{2+})$ и $4f^5 + 5d(6s) (Sm^{3+})$ [15]. Под действием всестороннего сжатия происходит эффективное движение пика плотности состояний относительно уровня химического потенциала μ вверх по шкале энергий и, как следствие, увеличение средней валентности v ($2 + < v < 3 +$) ионов Sm [15]. В результате указанного процесса происходит изменение плотности состояний $g(E)$ (E — энергия, отсчитываемая от дна зоны проводимости) на уровне μ . Поскольку в соединениях с ПВ (в частности, SmX) $S \sim \partial [\ln [g_f(E)]] / \partial P |_{E=\mu}$, $\rho \sim g_f^{-2}(E) |_{E=\mu}$ [16, 17], где $g_f(E)$ — плотность состояний в f -резонансе; изменение $g_f(E) |_{E=\mu}$, а следовательно, и v под давлением находит свое отражение в поведении $S(P)$ и $R(P)$.

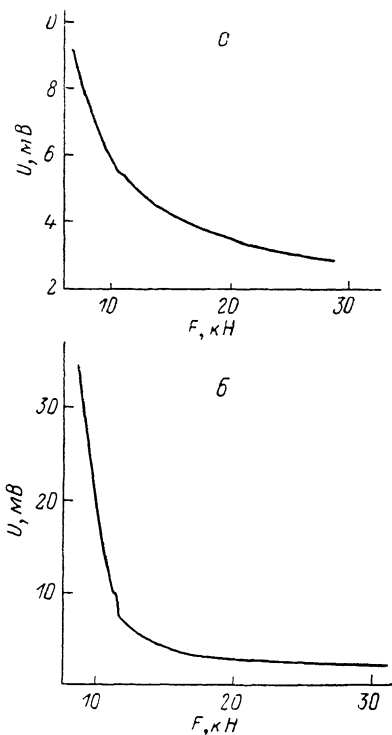


Рис. 4. Зависимости электрического сигнала образцов SmSe (а) и SmTe (б) от нагрузки пресса.

Диаметр рабочих площадок пуансонов 0,6 мм, максимальное усилие пресса соответствует $P \approx 35$ ГПа.

Переход катионов SmX в устойчивое трехвалентное состояние произойдет в тот момент, когда под действием всестороннего сжатия P_0 локализованные $4f^6$ -состояния поднимутся по энергии выше уровня химического потенциала и полностью опустошатся. В процессе перестройки спектра электроны из этих состояний перейдут в $5d(6s)$ -зону проводимости. Отсюда следует, что в результате перехода $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$ под давлением SmX должны обратиться в своеобразные аналоги монохалькогенидов трехвалентных редкоземельных элементов ($Ln^{3+}X = LaS, NdS, PrSe$ и т. д. [18]). В [4] на примере LaS показано, что термоэдс S (следовательно, и ρ) таких халькогенидов чрезвычайно слабо зависит от давления. По аналогии с поведением барической зависимости термоэдс LaS можно предположить, что SmX в довольно широкой области $P > P_0$ будут иметь S и $\rho \approx \text{const}(P)$. Экспериментальные данные настоящей работы (рис. 1—4) подтверждают это предположение и позволяют определить величину давления перехода катионов SmX в устойчивое трехвалентное состояние, $P_0 \approx 20$ ГПа.

В заключение отметим, что относительно высокие положительные значения термоэдс $Sm^{3+}X$ ($S \approx +10 \div 15$ мкВ/К) обусловлены особенностями структуры их зон проводимости — наличием перекрытия на уровне μ двух

² Согласно результатам [12, 13], f -резонанс СПВ-фазы «прорезан» узкой гибридной щелью (или псевдощелью) $G \sim 10$ мэВ. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и в СПВ-фазах SmSe и SmTe [14]. При $T > 100$ К гибридная щель не оказывает влияния на процессы электропереноса в SmX [13, 14].

подзон (5d и 6s) с резко различающейся энергетической шириной и плотностью состояний. Согласно [19], термоэдс двухзонного металла, в котором носителями заряда являются s- и d-электроны, $S \sim \partial \{\ln [g_d(E)]\} / \partial P|_{E=\mu}$, где $g_d(E)$ — плотность состояний в d-подзоне. Можно показать [20], что в случае заполненной менее чем наполовину «тяжелой» d-подзоны $S > 0$, причем величина последней может примерно на порядок превосходить S нормальных металлов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Jayaraman A., Dernier P. D., Longinotti L. D. High Temp.—High Pressures, 1975, vol. 7, N 1, p. 1—28.
- [2] Смирнов И. А., Оскотский В. С. УФН, 1978, т. 124, № 2, с. 241—279.
- [3] Гаврилюк А. Г., Сидоров В. А., Смирнов И. А. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 7, с. 2135—2139.
- [4] Сидоров В. А., Смирнов И. А., Степанов Н. Н. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 10, с. 3232—3235.
- [5] Сидоров В. А., Степанов Н. Н., Хвостанцев Л. Г. и др. ФТТ, 1987, т. 29, № 9, с. 2616—2622.
- [6] Фарберович О. В. ФТТ, 1980, т. 22, № 3, с. 669—679.
- [7] Голубков А. В., Сергеева В. М. В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников. (Химия и технология). Свердловск, 1977, с. 28—35.
- [8] Верецагин Л. Ф., Кабалкина С. С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 174 с.
- [9] Цидильковский И. М., Щенников В. В., Глузман Н. Г. ФТТ, 1985, т. 27, № 2, с. 439—443.
- [10] Chatterjee A., Singh A. K., Jayaraman A. Phys. Rev. B, 1972, vol. 6, N 6, p. 2285—2291.
- [11] Batlogg B., Kaldis E., Schlegel A., Wachter P. Phys. Rev. B, 1976, vol. 14, N 12, p. 5503—5514.
- [12] Lapierre F., Ribault M., Holtzberg F., Flouquet J. Sol. St. Commun., 1981, vol. 40, N 4, p. 347—351.
- [13] Travaglini G., Wachter P. Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 10, p. 5877—5883.
- [14] Holtzberg F., Wittig J. Sol. St. Commun., 1981, vol. 40, N 4, p. 315—319.
- [15] Хомский Д. И. УФН, 1979, т. 129, № 3, с. 443—485.
- [16] Jaccard D., Sierro J. In: Valence Instability. Amsterdam; N. Y.; Oxford: North—Holland Publish. Comp., 1982, p. 409—413.
- [17] Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М.: Наука, 1985. 184 с.
- [18] Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [19] Блатт Ф. Дж., Шредер П. А., Фойлз К. Л., Грейг Д. Термоэлектродвижущая сила металлов. М.: Металлургия, 1980. 248 с.
- [20] Коломоец Н. В. ФТТ, 1966, т. 8, № 4, с. 997—1003.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград
Институт физики металлов
УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
6 июня 1988 г.