

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ
И ТЕРМОЭДС ГЕКСАБОРИДА САМАРИЯ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 11 ГПа

В. А. Сидоров, Н. Н. Степанов, О. Б. Циок, Л. Г. Хвостанцев,
И. А. Смирнов, М. М. Корсукова

На монокристаллах SmB_6 измерены барические зависимости электросопротивления и термоэдс при комнатной температуре в диапазоне давлений до 11 ГПа. Проведено сравнение полученных данных с аналогичными данными для монокристаллов халькогенидов самария и туллия. Установлено, что состояние переменной валентности ионов Sm в SmB_6 сохраняет устойчивость во всем исследованном барическом диапазоне. Предполагается, что переход SmB_6 в фазу с целочисленной валентностью ионов самария Sm^{+3} возможен при давлениях свыше 20 ГПа.

В последние годы большой интерес в физике твердого тела вызывает проблема переменной валентности (ПВ) редкоземельных элементов (РЗЭ) в соединениях на их основе, в частности в гексабориде самария [1-3]. Установлено, что эффективная валентность ионов Sm в SmB_6 , соответствующая при нормальных условиях ($T=300$ К, $P=0.1$ МПа) значениям $+2.53-2.70$ [4-6], сохраняет устойчивость в широких температурном и барическом интервалах (по крайней мере до $T \approx 700$ К [4] и $P \approx 6$ ГПа [7]).

Электронный спектр гексаборида самария характеризуется сложной структурой, основная особенность которой заключается в том, что в низкотемпературной области ($T < 100$ К) вблизи уровня химического потенциала μ имеются гигантские пики плотности состояний, разделенные узкой гибридной щелью $G \sim 10$ мэВ [8, 9]. При повышенных температурах ($T \geq 100$ К) щель G исчезает [10] и в области μ на фоне зонных состояний располагается очень узкая энергетическая полоса (f -резонанс) [1, 2, 11].

Под действием всестороннего сжатия эффективная валентность Sm в SmB_6 возрастает [12] и можно ожидать, что при некотором давлении P произойдет переход РЗ-ионов в состояние с целочисленной валентностью $3+$. Экспериментальные данные по изучению физических свойств SmB_6 под давлением противоречивы и не позволяют оценить барическую область устойчивости СПВ ионов Sm в указанном соединении. Так, в [13] проводились исследования электросопротивления образцов, полученных прессованием порошка SmB_6 , при квазигидростатическом сжатии до 10 ГПа ($T=300$ К) и было установлено, что удельное электросопротивление ρ SmB_6 при $P=10$ ГПа остается аномально высоким по сравнению со значениями, характерными для нормальных металлов. Эксперименты, выполненные на монокристаллах SmB_6 при температурах $T < 100$ К, позволили авторам [7] прийти к заключению, что трехвалентное состояние ионов Sm достигается при $P=6$ ГПа, однако, согласно [12], валентность Sm при указанном давлении составляет лишь $2.9+$. На основании анализа экспериментально полученной при 300 К барической зависимости магнитной восприимчивости SmB_6 до $P=0.2$ ГПа в работе [14] высказывается предположение, что переход Sm из СПВ в устойчивое трехвалентное состояние должен наблюдаться при $P \leq 20$ ГПа.

Ранее на примере халькогенидов самария (SmX , где $X=\text{S, Se, Te}$) было показано, что изучение барических зависимостей термоэдс S РЗ-соединений с ПВ позволяет судить об изменении под давлением валентного состояния РЗ-ионов [15-17]. Поэтому представляло интерес провести подобные эксперименты на монокристаллах SmB_6 .

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований ρ и S монокристаллов SmB_6 и LaB_6 при 300 К под действием гидростатического сжатия до 8 ГПа и квазигидростатического до 11 ГПа.

Эксперименты проводились в камерах высокого давления типа «тороид» [18] по методике, описанной в [19]. Монокристаллы гексаборидов Sm и La получены раствор-расплавным методом [20] и аттестованы с помощью рентгеновского и химического анализов. На монокристаллах указанных соединений ранее нами изучались температурные зависимости электросопротивления R и постоянной Холла, а также барические зависимости R до 1.4 ГПа при комнатной температуре [20]. Монокристаллы гексаборида лантана использовались в настоящей работе в качестве репера, поскольку LaB_6 представляет собой типичный металл, в котором ионы La находятся в устойчивом трехвалентном состоянии.

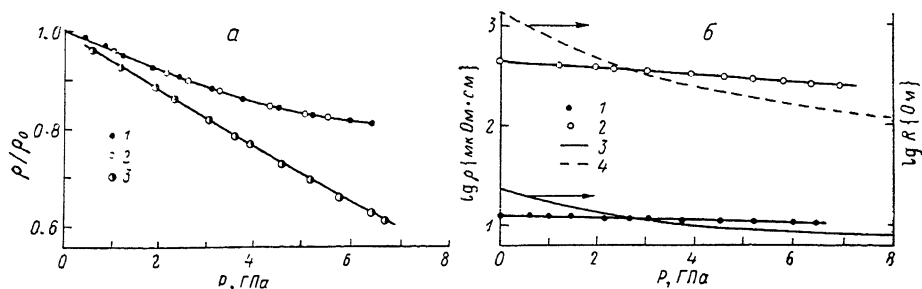


Рис. 1. Барические зависимости ρ/ρ_0 , $\lg \rho$ и $\lg R$ LaB_6 и SmB_6 .

а: 1, 2 — монокристаллы LaB_6 (прямой и обратный ход); 3 — монокристалл SmB_6 . ρ_0 — ρ при 300 К, $P=0.1$ МПа; среда, передающая давление, — метанол—этанол (4 : 1); б: 1 — монокристалл LaB_6 , среда — метанол—этанол; 2 — монокристалл SmB_6 , среда — метанол—этанол; 3 — прессованный порошок LaB_6 , среда — хлорид серебра [13]; 4 — прессованный порошок SmB_6 , среда — хлорид серебра [18].

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 1, а, б и 2, а. При атмосферном давлении и комнатной температуре ρ составляет (Ом·см): SmB_6 — $4.3 \cdot 10^{-4}$, LaB_6 — $1.3 \cdot 10^{-5}$; $\rho_{\text{SmB}_6}/\rho_{\text{LaB}_6} \approx 33$. Под действием гидростатического давления электросопротивление гексаборидов Sm и La убывает с различными коэффициентами пьезосопротивления всестороннего сжатия $P_g = \partial R/R \partial P = -6.9 \cdot 10^{-2}$ и $-4.14 \cdot 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$ соответственно. Под давлением 6 ГПа $\rho_{\text{SmB}_6}/\rho_{\text{LaB}_6} \approx 26.5$, что может свидетельствовать о сохранении ПВ Sm при указанном давлении.

На рис. 1, б приведены также данные работы [13], полученные на компактированных при $P=10$ ГПа порошках SmB_6 и LaB_6 . Из сопоставления результатов измерений $R(P)$ указанных материалов в настоящей работе и [13] видно, что сопротивление порошков довольно сильно убывает под давлением, особенно в области $P \leq 4$ ГПа. Это может быть обусловлено различными причинами, главные из которых, по-видимому, следующие: значительно отличающаяся от теоретической для данных соединений плотность порошков, существование на границах зерен порошка двойного электрического слоя и образование на поверхности зерен окисной пленки. Указанные факторы вносят существенную погрешность в результаты измерений и не позволяют получить достоверную барическую зависимость электросопротивления испытуемых материалов.

Рассмотрим зависимости термоэдс LaB_6 и SmB_6 от давления (рис. 2, а). Подобные измерения проведены впервые. S LaB_6 при нормальных условиях составляет ≈ -1 мкВ/К и незначительно убывает под давлением (при $P=11$ ГПа $S \approx -1.8$ мкВ/К). Небольшая величина S LaB_6 , а также

ее слабая зависимость от давления позволяют прийти к заключению, что уровень химпотенциала μ в этом соединении пересекает только одну зону с низкой плотностью состояний, причем степень заполнения последней электронами проводимости менее половины ее ширины. Полученные экспериментальные данные и вытекающий из них вывод об особенностях структуры электронного спектра гексаборида лантана в области μ находятся в полном согласии с результатами расчета зонной структуры и положения уровня Ферми в LaV_6 , выполненного в [21].

Термоэдс SmV_6 при атмосферном давлении и комнатной температуре имеет величину $\approx +10$ мкВ/К. Под действием давления она возрастает и при $P=11$ ГПа составляет $\approx +32$ мкВ/К. Подобное изменение S под давлением экспериментально наблюдалось в TmSe , SmS и SmSe [15, 16, 22] (рис. 2, а).

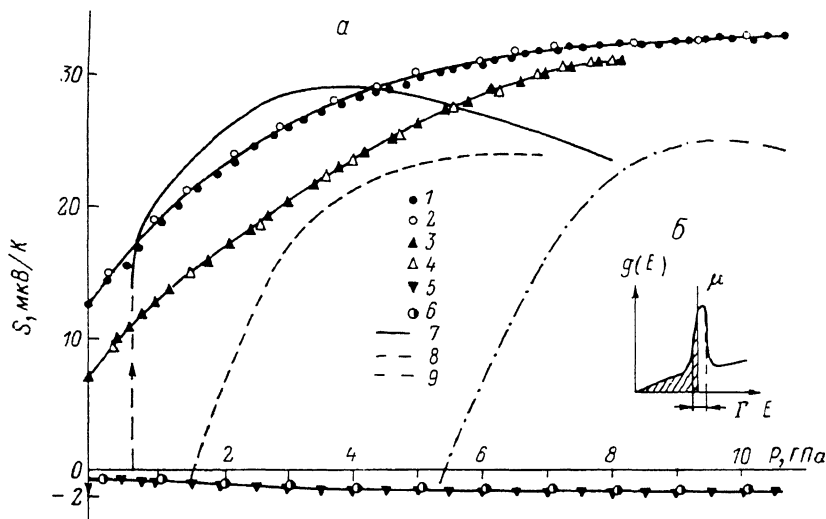


Рис. 2. Барические зависимости термоэдс SmV_6 , LaV_6 , SmS , SmSe , TmSe .

а: 1, 2 — монокристалл SmV_6 , передающая давление среда — пирофиллит; 3, 4 — монокристалл SmV_6 , среда — метанол—этанол (4 : 1); 5, 6 — монокристалл LaV_6 , среда — пирофиллит. 1, 2; 3, 4 и 5, 6 — соответственно прямой и обратный ход; 7 — SmS [16]; 8 — TmSe [22]; 9 — SmSe [15]; б: схематическое изображение плотности состояний электронного спектра соединения с ПВ. Γ — ширина f -резонанса на полувысоте.

Удельное электросопротивление и термоэдс монокристаллов SmV_6 имеют на верхней границе исследованного диапазона давлений ($P=11$ ГПа) аномально высокие значения, не характерные для обычных материалов. Отсюда можно прийти к заключению, что ПВ ионов Sm в этом соединении сохраняет устойчивость по крайней мере до 11 ГПа. Барическая производная термоэдс $\partial S/\partial P$ SmV_6 монотонно убывает с ростом P , и в области давлений ≈ 11 ГПа ее значения приближаются к нулю, таким образом, $S(P)$ подходит к максимуму. По аналогии с поведением $S(P)$ SmS и SmSe в фазах с ПВ можно предположить, что при более высоких давлениях ($P > 11$ ГПа) барическая зависимость S SmV_6 пройдет через максимум, а затем начнет убывать с ростом P . Принимая, однако, во внимание, что сжимаемость монокристаллов SmV_6 значительно ниже, чем у высокобарических ПВ фаз SmS и SmSe [12, 23, 24], можно ожидать, что $S(P)$ SmV_6 достигнет максимума в области P , значительно превышающих 11 ГПа, и что для перехода SmV_6 в фазу с целочисленной валентностью Sm необходимы давления, превосходящие 20 ГПа.

Список литературы

- [1] Хомский Д. И. // УФН. 1979. Т. 129. № 3. С. 443—485.
- [2] Хомский Д. И. Спектроскопия кристаллов. Л., 1985. С. 118—149.
- [3] Wachter P. // Proc. of 9th Int. Symp. on boron, borides and related compounds. 1987. P. 166—175.

- [4] Вайнштейн Э. Е., Блохин С. М., Падерно Ю. Б. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 10. С. 2909—2912.
- [5] Cohen R. L., Eibschütz M., West K. W., Buehler E. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 3. P. 898—899.
- [6] Nickerson J. C., White R. M., Lee K. N., Bachmann R., Geball T. H., Hull G. W. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 6. P. 2030—2042.
- [7] Берман И. В., Брант Н. Б., Моцалков В. В., Пашкевич С. Н., Сидоров В. И., Коновалова Е. С., Падерно Ю. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 8. С. 393—396.
- [8] Batlogg B., Schmidt P. H., Rowell J. M. // Valence Fluctuations in Solids. Amsterdam; N. Y.; Oxford, 1981. P. 267—269.
- [9] Travaglini G., Wachter P. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 2. P. 893—898.
- [10] Khomskii D. I. Quantum Theory of Solids. M., 1982. P. 70—129.
- [11] Кочарян А. Н., Хомский Д. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 6. С. 39—44.
- [12] King H. E., La Placa S. J., Penny T., Fisk Z. // Valence Fluctuations in Solids. Amsterdam; N. Y.; Oxford, 1981. P. 333—336.
- [13] Leger J. M., Percheron-Guegan A., Loriers C. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 60. N 1. P. K23—K26.
- [14] Панфилов А. С., Свечкарев И. В., Падерно Ю. Б., Коновалова Е. С., Лазоренко В. И. // Физика и техника высоких давлений. 1985. В. 20. С. 3—5.
- [15] Гаврилюк 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. № 7. С. 2135—2139.
- [16] Сидоров В. А., Смирнов И. А., Степанов Н. Н., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Голубков А. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3232—3235.
- [17] Сидоров В. А., Степанов Н. Н., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Голубков А. В., Оскотский В. С., Смирнов И. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2616—2622.
- [18] Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. // High Temp.-High Press. 1977. V. 9. N 6. P. 637—639.
- [19] Khvostantsev L. G., Sidorov V. A. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 64. N 1. P. 379—384.
- [20] Korsukova M. M., Stepanov N. N., Gontcharova E. V., Gurin V. N., Nikanorov S. P., Smirnov I. A. // J. Less-Common Met. 1981. V. 82. N 1/2. P. 211—217.
- [21] Hasegawa A., Yanase A. J. // J. Phys. F. 1977. V. 7. N 7. P. 1245—1260.
- [22] Jaccard D., Sierro J. // Valence Instabilities. Amsterdam; N. Y.; Oxford, 1982. P. 409—413.
- [23] Jayaraman A., Dernier P. D., Longinotti L. D. // High Temp.-High Press. 1975. V. 7. N 1. P. 1—28.
- [24] Lindström T., Lönnberg B., Törmä B. // Phys. Scripta. 1982. V. 26. N 5. P. 414—416.

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

Поступило в Редакцию
19 апреля 1989 г.

Институт физики высоких давлений АН СССР
Троицк
Московская область