

## Фазовый переход полупроводник—металл в LaBi при высоком давлении

© Н.Н. Степанов<sup>1</sup>, Н.В. Морозова<sup>2</sup>, А.Е. Карькин<sup>2</sup>, И.В. Коробейников<sup>2</sup>,  
А.В. Голубков<sup>1</sup>, В.В. Каминский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: stnick@hotmail.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2015 г.)

Исследовано влияние давления до 22 GPa на электросопротивление и термоэдс поликристаллических образцов моновисмутита лантана при комнатной температуре. По смене знака термоэдс и температурной зависимости электросопротивления в LaBi обнаружен фазовый переход полупроводник—металл в диапазоне давлений 4–6 GPa. Наблюдаемые изломы на барических зависимостях термоэдс и сопротивления образцов LaBi в области давлений 8–11 GPa можно связать со структурным фазовым превращением из фазы *B1* в *PT*- и *B2*-фазы.

Н.В. Морозова благодарит за финансовую поддержку РФФИ (проект № 14-02-31142 мол\_а).

Монопниктиды редкоземельных элементов ( $LnY$ , где  $Ln$  — лантаноиды;  $Y = N, P, As, Sb, Bi$ ) [1] благодаря совершенствованию технологии их получения вновь стали привлекать к себе внимание исследователей.

Согласно имеющимся литературным данным последних лет экспериментальные исследования указанных материалов при всестороннем сжатии сосредоточились в основном на изучении барических зависимостей их упругих модулей и параметров кристаллических структур, а теоретические — на расчетах электронных структур исходных и высокобарических фаз [2–9]. Экспериментальных исследований влияния всестороннего сжатия на электронную подсистему монопниктидов редкоземельных металлов (РЗМ) до сих пор не проводилось. В то же время понятно, что именно изменения электронных структур, исследуемых под давлением материалов, являются первопричиной происходящих в них фазовых превращений. Этим и определяется интерес к проведению систематических исследований влияния всестороннего сжатия на процессы электропереноса в монопниктидах РЗМ и перестройку их электронной структуры. Достаточно информативным в этом смысле является метод измерения термоэдс при всестороннем сжатии, поскольку последняя весьма чувствительна к возникающим под давлением аномалиям плотности электронных энергетических состояний  $g(E)$  на уровне химического потенциала  $\mu$ .

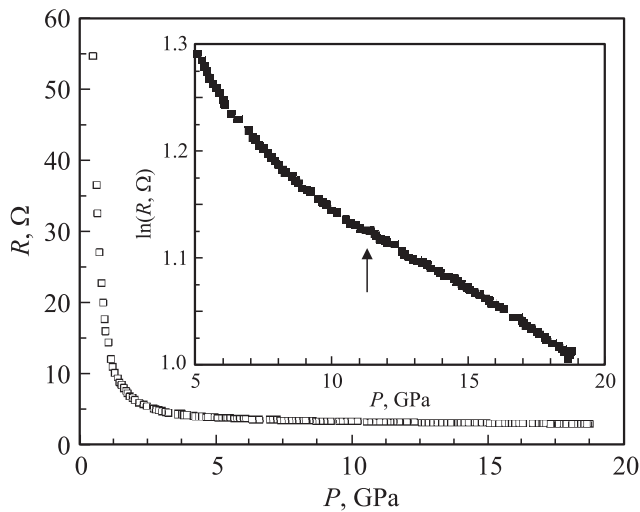
В качестве объекта исследования был выбран моновисмутид лантана (LaBi) по следующим причинам. Во-первых, он обладает относительно невысоким критическим давлением структурного фазового перехода [4], а во-вторых, имеет не заполненную для свободного иона La  $4f$ -оболочку.

Образцы для исследований представляли собой поликристаллическое вещество, приготовленное методом сплавления элементов (La, Bi) в стехиометрической пропорции с последующим гомогенизирующим отжигом [10]. Рентгенографический анализ показал, что LaBi кристаллизуется в структурном типе *B1* (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ), имеет постоянную решетки  $a = 6.57(1) \text{ \AA}$  и область когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $L \approx 320 \text{ \AA}$ . При комнатной температуре и атмосферном давлении для них были получены значения константы Холла  $R_H = -1.067 \text{ cm}^3/\text{C}$  при индукции магнитного поля  $H = 13.6 \text{ T}$  и удельного электросопротивления  $\rho \approx 130 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , при этом  $\partial\rho/\partial T < 0$ <sup>1</sup>.

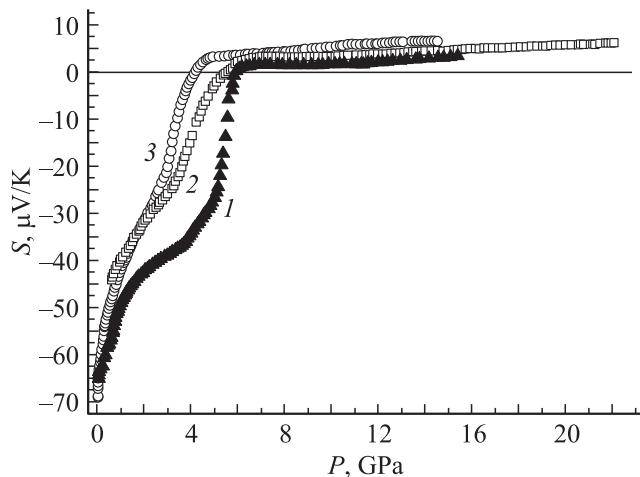
Измерения электросопротивления  $R$  и термоэдс  $S$  проводились при комнатной температуре в аппарате высокого давления с алмазными наковальнями до давления 22 GPa. Средой, передающей давление на образец, служил литографский камень (разновидность кальцита). Более подробно методика измерений описана в [11].

Результаты исследований зависимостей  $R$  и  $S$  от давления для LaBi представлены на рис. 1, 2. Сразу отметим, что при измерении зависимости электросопротивления от давления фазовый переход в LaBi при  $\sim 10 \text{ GPa}$  практически не обнаруживается. Только на зависимости  $\ln R(P)$  можно наблюдать незначительную аномалию в области давлений  $\sim 11 \text{ GPa}$  (отмечена стрелкой на вставке к рис. 1), которая, по-видимому, и обусловлена указанным фазовым переходом. Более информативным, как и следовало ожидать, оказалось исследование зависимостей от давления термоэдс образцов.

<sup>1</sup> Результаты исследований температурных и полевых зависимостей константы Холла  $R_H$  и удельного электросопротивления  $\rho$  LaBi в температурном интервале 1.7–330 K будут опубликованы позже.



**Рис. 1.** Барическая зависимость электросопротивления образца LaBi до 19 GPa. На вставке приведена барическая зависимость логарифма электросопротивления. Стрелкой указана аномалия, соответствующая началу фазового перехода  $B1 \rightarrow PT + B2$ .



**Рис. 2.** Барические зависимости термоэдса моновалентного лантана. 1, 2 — образец № 1, первый и второй циклы соответственно; 3 — образец № 2.

Результаты исследования зависимостей термоэдса от давления для двух образцов LaBi представлены на рис. 2. Для образца № 1 приведен также второй цикл измерений. Из зависимостей  $S(P)$  следует, что термоэдс образцов, имеющих при нормальных условиях ( $T = 300$  К,  $P = 0.1$  МПа) величины  $-65$  и  $-68$   $\mu\text{V/K}$ , быстро убывает с ростом степени сжатия по абсолютной величине и меняет знак при давлениях  $\sim 5.9$  и  $\sim 4.2$  GPa для образцов № 1 и 2 соответственно. Температурная зависимость электросопротивления при этом становится металлоподобной ( $d\rho/dT > 0$ ); на рисунках эти данные не представлены. После смены знака термоэдса характер ее поведения в зависимости от давления резко

меняется: термоэдс незначительно возрастает под действием всестороннего сжатия в интервале  $\Delta \approx 0.6$  GPa ( $6.0$ – $6.6$  GPa для образца № 1 и  $4.2$ – $4.8$  GPa для образца № 2) и далее практически перестает зависеть от давления до  $\sim 10$  и  $\sim 7$  GPa для образцов № 1 и 2 соответственно. В дальнейшем с ростом давления наблюдается постепенный медленный рост величины термоэдса до значений  $3.6$   $\mu\text{V/K}$  для образца № 1 и  $6.8$   $\mu\text{V/K}$  для образца № 2.

Второй цикл сжатия образца № 1 был выполнен до давления  $P \approx 22$  GPa. Некоторое отличие в поведении термоэдса под давлением по сравнению с первым циклом наблюдается только на начальном участке сжатия до  $\sim 6$  GPa, что можно объяснить влиянием на величину термоэдса образовавшихся в процессе предыдущего цикла дефектов структуры образца (см., например, [12]). Выше 6 GPa кривые 1 и 2 на рис. 2 демонстрируют одинаковое поведение вплоть до предельной величины достигнутого в первом цикле давления ( $15.5$  GPa). Во всем совпадающем диапазоне давлений ( $6$ – $15.5$  GPa) величины термоэдса различаются не более чем на  $2$   $\mu\text{V/K}$ .

Анализ барических и температурных зависимостей термоэдса и электросопротивления LaBi позволяет высказать следующее предположение: в интервале давлений  $4$ – $6$  GPa в моновалентном лантане происходит фазовый переход полупроводник–металл, причем величина давления перехода определяется степенью дефектности образцов. Данное предположение находит подтверждение в рамках одной из теоретических моделей, предложенных в [6]. Согласно этой модели, LaBi представляет собой узкозонный непрямозонный полупроводник с максимумом двукратно вырожденной валентной зоны в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна и минимумом зоны проводимости в точке  $X$ . Валентная зона образована в основном  $6p$ -волновыми функциями пниктогена, а зона проводимости — волновыми функциями  $6s$ – $5d$  РЗМ.

Под действием всестороннего сжатия в LaBi происходит расширение  $6s$ – $5d$ -зоны проводимости, ее сближение с валентной зоной вплоть до их перекрытия. В результате этого перекрытия LaBi превращается в металл.

В области давлений  $\sim 10$  GPa на зависимостях  $S(P)$  для первого и второго циклов образца № 1 и при  $\sim 8$  GPa для образца № 2 наблюдаются слабо выраженные изломы, после которых термоэдс начинает медленно возрастать под давлением. Подобное поведение термоэдса можно объяснить происходящим в LaBi структурным фазовым переходом в тетрагональную  $P4/mmm$  (PT) и кубическую (B2) фазы ( $B1 \rightarrow PT + B2$ ) [4]<sup>2</sup>. По-видимому, плотность энергетических состояний  $g(E)$  на уровне химического потенциала по обе стороны фазового перехода практически не меняется, и поэтому зависимость  $S(P)$  не испытывает скачков. Рост термоэдса

<sup>2</sup> Отметим, что фаза PT является просто искаженной фазой B2 и формируется, как можно предположить, вследствие существенных градиентов давления в аппарате с алмазными наковальнями.

под давлением после точки фазового перехода согласуется с теоретическими расчетами [2,6] и объясняется усиливающейся под давлением гибридизацией между  $5d$ - и  $4f$ -состояниями La, имеющими высокую плотность энергетических состояний.

На основании представленных в настоящей работе экспериментальных данных можно прийти к заключению, что моновисмутид лантана вопреки большинству существующих теоретических расчетов его электронной зонной структуры представляет собой не металл, а узкозонный непрямозонный полупроводник, испытывающий под давлением 4–6 ГПа переход в металлическое состояние, а при  $P \approx 8–11$  ГПа — структурный фазовый переход типа  $B1 \rightarrow PT + B2$ .

Авторы благодарят Н.В. Шаренкову за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

## Список литературы

- [1] F. Hulliger. In: Handbook on the physics and chemistry of Rare Earth. V. 4. / Eds K.A. Gschneider, jr., L. Eyring. North Holland, Amsterdam (1979). Ch. 33. P. 153.
- [2] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, M. Rajagopalan. Physica B **315**, 64 (2002).
- [3] G. Pagare, S.P. Sanyal. Phase Trans. **79**, 935 (2006).
- [4] J. Hayashi, T. Toyama, N. Hoshi, I. Shirotnani, T. Kikegawa. Photon Factory Activ. Rep. 2005 **23**, Pt B, 187 (2006).
- [5] Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz. J. Phys.: Cond. Matter. **20**, 345 202 (2008).
- [6] Z. Charifi, A.H. Reshak, H. Baaziz. Solid State Commun. **148**, 139 (2008).
- [7] V. Mankad, S.K. Gupta, I. Lukacevic, P.K. Jha. J. Phys.: Conf. Ser. **377**, 012 076 (2012).
- [8] D. Varshney, S. Shriya, M. Varshney. Eur. Phys. J. B **85**, 241 (2012).
- [9] Sh. Cui, W. Feng, H. Hu, Zh. Feng, H. Liu. Solid State Commun. **149**, 996 (2009).
- [10] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **2**, 77 (1966).
- [11] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Derevskov, V.V. Shchennikov, jr. J. Phys. Chem. Solids **67**, 2203 (2006).
- [12] V.V. Shchennikov, Vs.V. Shchennikov, I.V. Korobeynikov, N.V. Morozova. Acta Phys. Pol. A **124**, 244 (2013).