

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕРМОЭДС YbS ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 9 ГПа

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

Проведены исследования термоэдс, электросопротивления и его температурной зависимости в интервале температур 273—400 К монокристаллов YbS при гидростатическом сжатии до 9 ГПа. На основании полученных экспериментальных данных построены барические зависимости энергии активации свободных носителей тока $E_a(P)$ в YbS. Установлено, что в области давлений 4.7—6.3 ГПа в YbS происходит смена знака основных носителей тока, а при давлениях $P \geq 8$ ГПа наблюдается переход к металлическому типу проводимости. Высказывается предположение, что переход катионов в YbS в состояние переменной валентности должен наблюдаться при $P \approx 10$ ГПа.

Настоящая работа является продолжением исследований электронных кинетических свойств полупроводниковых монохалькогенидов редкоземельных элементов, претерпевающих под действием высокого давления изоструктурные (типа NaCl—NaCl) фазовые переходы в состояние с переменной валентностью (СПВ) катионов [1, 2]. Интерес к изучению перехода в СПВ обусловлен тем, что он сопровождается аномальным сжатием решетки и радикальной перестройкой электронного спектра. Ранее были исследованы термоэдс и электросопротивление SmS, SmSe, SmTe и EuO [3–6] под давлением до 12 ГПа. При этом были установлены некоторые общие для указанных соединений особенности электропереноса под давлением, связанные с наличием в запрещенной зоне узкой 4f-энергетической полосы [7]. Представляет интерес провести изучение монохалькогенидов иттербия, которые, по данным [2], при давлении $P \sim 15$ ГПа испытывают переход в СПВ и имеют зонную структуру, аналогичную монохалькогенидам самария.

В настоящей работе исследованы термоэдс, электросопротивление и его температурная зависимость монокристаллов моносульфида иттербия в условиях гидростатического давления до 9 ГПа, которое создавалось с помощью аппарата «тороид» [8]. Методика создания и измерения высокого гидростатического давления описана в работе [9] и кратко состоит в следующем. Тефлоновая ампула с образцом, заполненная жидкостью, помещается в отверстие катлинитовой прокладки и сжимается двумя твердосплавными пуансонами аппарата «тороид». Сжатие и истечение катлинита обеспечивают компримирование и одновременно всестороннюю поддержку ампулы с жидкостью. В качестве передающей давление среды использовалась смесь пентана и петролейного эфира (1 : 1), которая является хорошим диэлектриком и имеет предел гидростатичности 6 ГПа при комнатной температуре. При давлениях $P > 5$ ГПа измерения проводились в среде, состоящей из смеси 4 : 1 метанола и этанола, гидростатичной до 10 ГПа. Нагрев образца осуществлялся внутренним нихромовым нагревателем, измерение давления — манганиновым датчиком с коррекцией показаний последнего по фазовым переходам в висмутовом репере. При измерениях электрических свойств высокоомных образцов (удельное

электросопротивление $\rho > 10^4$ Ом·см) применялись электроводы с коаксиальным экраном для компенсации утечек тока через катлинитовую прокладку.

Монокристаллы YbS были приготовлены методом направленной кристаллизации из расплава [10]. Для получения высокоомных монокристаллов YbS стехиометрического состава методика [10] была усовершенствована одним из авторов — А. В. Голубковым. Образцы выращивались в толстостенном герметичном тигле из тантала, способном выдержать высокое давление паров иттербия над расплавом при температуре плавления соединения ($T \sim 2400$ °C).

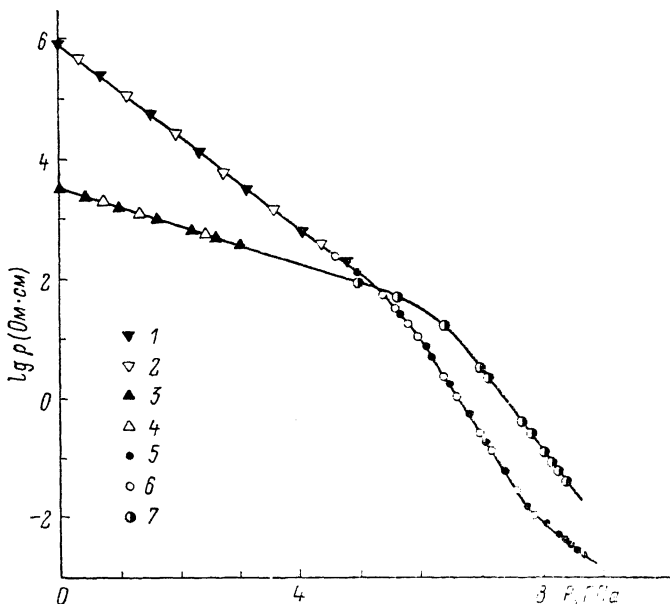


Рис. 1. Зависимость электросопротивления высокоомных (1, 2, 5, 6) и низкоомных (3, 4, 7) образцов YbS от давления.

1, 3, 5, 7 — увеличение давления; 2, 4, 6 — уменьшение давления. Передающая давление среда — смесь 1 : 1 пентана и петролейного эфира (1—4) и смесь 4 : 1 метанола и этанола (5—7).

Образцы для исследований с размерами $1.5 \times 1.5 \times 4$ мм, выколотые по плоскостям спайности (100) из различных частей исходного слитка, проходили рентгеноструктурный и фазовый анализы.

В работе проводились исследования двух групп образцов, отличающихся по своим электрическим параметрам. Удельное электросопротивление образцов высокоомной группы составляло $\rho \approx 10^6$ Ом·см, термоэдс $S = -150$ мкВ/К; в группе низкоомных образцов $\rho \approx 3 \cdot 10^3$ Ом·см и $S = -570$ мкВ/К. Из температурной зависимости электросопротивления в интервале 273—400 К определялась энергия активации свободных носителей тока E_a по формуле $\rho = \rho_0 \exp [E_a/k_0T]$, где ρ_0 — удельное электросопротивление YbS при $T = 273$ К, k_0 — постоянная Больцмана. Для группы высокоомных образцов получено значение $E_a = 0.4$ эВ, низкоомные образцы имели $E_a = 0.26$ эВ. Разница в свойствах двух групп образцов YbS обусловлена, по-видимому, отклонениями от стехиометрии в процессе роста кристаллов.

Барические зависимости удельного электросопротивления,¹ термоэдс и энергии активации высокоомных и низкоомных образцов YbS представлены на рис. 1—3.

Рассмотрим зависимости $\rho(P)$, $E_a(P)$ и $S(P)$ высокоомных образцов YbS. В области давлений до 5.4 ГПа ρ YbS уменьшается с коэффициентом

¹ Зависимости $\rho(P)$ YbS строились с учетом данных работы [2] по изменению удельного объема этого соединения при всестороннем сжатии.

пьезосопротивления всестороннего сжатия $\beta = \partial \ln \rho / \partial P = -1.78 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$. При $P \approx 5.4 \text{ ГПа}$ на зависимости $\lg \rho (P)$ наблюдается первый излом, величина β при этом существенно изменяется и в диапазоне давлений 6—7.8 ГПа составляет $\beta = 3.73 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$. Подобное изменение β наблюдалось ранее в SmTe и связывалось с переходом от примесной дырочной проводимости по $4f$ -энергетической полосе к собственной, обусловленной термоактивацией электронов из $4f$ -полосы в зону проводимости [5]. Одновременно этот процесс в SmTe сопровождался увеличением абсолютной величины барической производной энергии активации и инверсией знака термоэдс. Аналогичные явления наблюдаются и в моносulfиде иттербия. На этом основании можно сделать вывод, что под давлением $P \approx 5 \text{ ГПа}$ в высокоомных образцах YbS происходит переход от примесной проводимости p -типа к собственной n -типа.

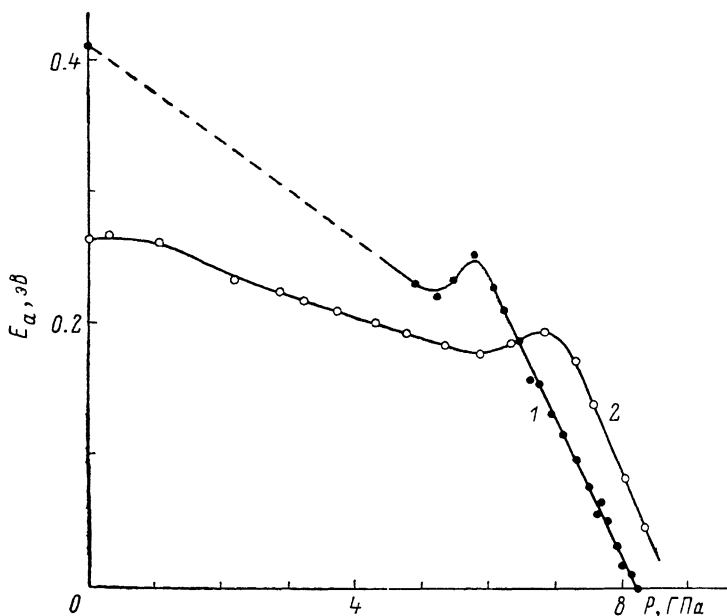


Рис. 2. Зависимость энергии активации свободных носителей тока высокоомных (1) и низкоомных (2) образцов YbS от давления.

В барическом интервале 6—8 ГПа энергия активации E_a линейно убывает под давлением со скоростью $\partial E_a / \partial P = -110 \text{ мэВ/ГПа}$ и достигает величины $E_a = k_0 T$ ($T = 300 \text{ К}$) под давлением $P = 7.8 \text{ ГПа}$. При указанной величине P на зависимости $\lg \rho (P)$ наблюдается еще один излом, обусловленный началом вырождения электронного газа в образце. Под давлением $P = 8.2 \text{ ГПа}$ E_a YbS обращается в нуль, и далее, с ростом P , температурная зависимость электросопротивления приобретает металлический характер.

В целом в диапазоне давлений до 9 ГПа зависимости $\rho (P)$, $S (P)$ и $E_a (P)$ для YbS совершенно аналогичны таковым для SmTe в области P до 5 ГПа, что свидетельствует об идентичности механизмов электропереноса в указанных материалах.

Ранее было показано [5], что возникновение СПВ в SmTe при $P = 5.2 \text{ ГПа}$ сопровождается стабилизацией удельного электросопротивления на уровне $\rho \sim 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, началом металлической проводимости ($E_a = 0$) и величиной термоэдс $S \approx -50 \text{ мкВ/К}$. Из рис. 1—3 видно, что все эти условия будут выполнены для YbS при $P \geq 10 \text{ ГПа}$. Таким образом, можно ожидать, что для данных образцов моносulfида иттербия переход в СПВ произойдет при $P = 10 \text{ ГПа}$.

Изменение под давлением электросопротивления, термоэдс и энергии активации низкоомных образцов моносulfида иттербия (рис. 1—3) аналогично изменению тех же характеристик высокоомных, за исключе-

нием некоторых количественных отличий. В частности, величина давления, при которой происходит инверсия знака основных носителей тока в YbS для группы низкоомных образцов, оказывается примерно на 1.4 ГПа выше и равна 6.3 ГПа. Очевидно, что это обусловлено более слабой компенсацией акцепторов в низкоомных образцах YbS. Ранее, в работе [11], изучалось поведение под давлением до 1.6 ГПа электросопротивления и энергии активации низкоомных ($\rho \approx 10^3$ Ом·см, $E_a = 0.2$ эВ) образцов, полученных прессованием и спеканием в аргоне порошка YbS. Результаты настоящих исследований низкоомных образцов YbS в указанном диапазоне давлений неплохо согласуются с данными работы [11].

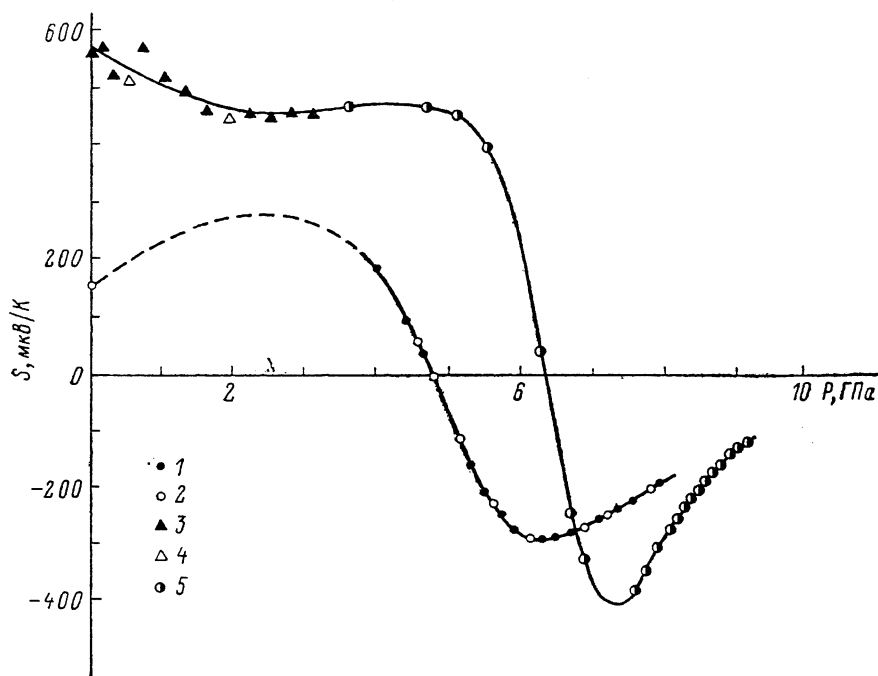


Рис. 3. Зависимость термоэдс высокоомных (1, 2) и низкоомных (3—5) образцов YbS от давления.

1, 3, 5 — увеличение давления; 2, 4 — уменьшение давления. Передающая давление среда — смесь 1 : 1 пентана и петролейного эфира (3, 4) и смесь 4 : 1 метанола и этанола (1, 2, 5).

Из рис. 1—3 видно, что переход ионов Yb в СПВ в низкоомных образцах YbS следует ожидать при несколько большем давлении, чем в высокоомных.

В заключение отметим, что в работе [2] давление фазового перехода моносulfида иттербия в СПВ $P \sim 15$ ГПа определялось только на основании результатов измерений параметра решетки YbS под давлением. При этом эксперименты были выполнены в аппаратах с наковальнями Бриджмена в условиях существенно негидростатического сжатия и, следовательно, не могут претендовать на высокую точность. На наш взгляд, переход в СПВ, обнаруженный в работе [2], происходит в YbS при значительно меньшем давлении.

Список литературы

- [1] Chatterjee A., Singh A. K., Jayaraman A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 6. P. 2285—2291.
- [2] Jayaraman A., Singh A. K., Chatterjee A., Usha Devi S. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 6. P. 2513—2520.
- [3] Гаврилюк А. К., Сидоров В. А., Смирнов И. А., Степанов И. И., Хвостанцев Л. Г., Цюк О. Б., Барабанов А. Ф., Голубков А. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 2135—2139.
- [4] Сидоров В. А., Смирнов И. А., Степанов И. И., Хвостанцев Л. Г., Цюк О. Б., Голубков А. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3232—3235.

- [5] 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. 2612—2622.
- [6] 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.
- [7] Batlogg B., Kaldis E., Schlegel A., Wachter P. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 12. P. 5503—5514.
- [8] Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. // High Temp. — High Press. 1977. V. 9. N 6. P. 637—639.
- [9] Khvostantsev L. G., Sidorov V. A. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 64. N 1. P. 379—384.
- [10] Голубков А. В., Сергеева В. М. // Физика и химия редкоземельных полупроводников (химия и технология). Свердловск, 1977. С. 28—35.
- [11] Francillon M., Jérôme D., Achard J. C., Malfait G. // J. Physique 1970. V. 31. N 7. P. 709—714.

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

Поступило в Редакцию
17 октября 1989 г.