

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАБОРИДОВ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ

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

На монокристаллах EuB_6 и YbB_6 измерены барические зависимости удельного электросопротивления и термоэдс в диапазоне давлений до 11 ГПа. Проведено сравнение полученных данных с аналогичными данными для монокристаллов LaB_6 и SmTe_6 . На основании анализа результатов экспериментальных исследований EuB_6 и YbB_6 высказывается предположение о возможности перехода ионов Eu и Yb в состояние с переменной валентностью под давлением ≈ 10 ГПа.

Гексабориды европия и иттербия благодаря наличию у них необычных физических свойств вызывают в последние годы значительный интерес исследователей [1, 2]. Известно, что ионы европия и иттербия в EuB_6 и YbB_6 находятся в двухвалентном состоянии, тогда как валентность ионов других редкоземельных металлов (РЗМ) в гексаборидах равна $3+$ либо близка к таковой (в случае SmB_6) [2-4]. По этой причине EuB_6 и YbB_6 , кристаллизующиеся наравне с другими гексаборидами РЗМ в одном структурном типе CaB_6 (пр. гр. $R\bar{3}m$), в отличие от последних обладают более высокими значениями периодов кристаллической решетки [2]. «Аномальная» валентность ионов Eu и Yb в гексаборидах обуславливает, кроме того, полупроводниковый характер процессов электропереноса в этих материалах — EuB_6 и YbB_6 являются узкозонными полупроводниками¹ с энергиями активации свободных носителей тока ~ 0.1 эВ [6].

Изучение влияния гидростатического давления P до 1.4 ГПа при 300 К на электросопротивление R монокристаллов гексаборидов Eu и Yb [7-9] обнаружило экспоненциальное уменьшение R с ростом $P \approx 40$ и 14 % соответственно для EuB_6 и YbB_6 . Экспоненциально падающая зависимость $R(P)$ свидетельствует о линейном уменьшении под давлением энергии активации свободных носителей тока. Эти экспериментальные данные дают основание полагать, что воздействием более высоких давлений можно инициировать в указанных соединениях фазовые переходы типа полупроводник—металл. Кроме того, можно ожидать, что эти фазовые превращения будут сопровождаться валентными переходами в системе РЗ-ионов, входящих в состав соединений, поскольку при уменьшении межатомных расстояний под давлением энергетически более выгодными становятся электронные конфигурации ионов Eu и Yb , обладающие меньшим объемом, т. е. большей валентностью. Эксперименты по изучению возможности фазовых переходов в гексаборидах Eu и Yb под

¹ При температурах $T \leq 10 \div 15$ К в EuB_6 наблюдается ферромагнитное упорядочение, следствием которого является фазовый переход полупроводник—металл [5].

давления > 1.4 ГПа были проведены в [10, 11]. В работе [10] в условиях литостатического сжатия до 10 ГПа и $T=300$ К изучались барические зависимости удельного электросопротивления ρ предварительно опрессованных при $P=10$ ГПа порошков EuB_6 , YbB_6 и LaB_6 . Гексаборид лантана использовался в [10] в качестве репера, поскольку это соединение является типичным металлом [12], в котором ионы La находятся в устойчивом трехвалентном состоянии. Установлено, что, во-первых, зависимости $\rho(P)$ исследованных образцов EuB_6 и YbB_6 слабо меняются под давлением $P > 4$ ГПа и, во-вторых, на верхней границе барического диапазона (10 ГПа) значения ρ EuB_6 и YbB_6 существенно превосходят по величине ($\sim 10^2$) ρ LaB_6 . Эти экспериментальные данные могут служить косвенным указанием на наличие при $P > 4$ ГПа в EuB_6 и YbB_6 непрерывных фазовых переходов в состояние с переменной валентностью (ПВ) РЗ-ионов, аналогично тому как это происходит под давлением в некоторых халькогенидах двухвалентных РЗМ (SmSe , SmTe , YbS [13-16]).

Рентгеноструктурные исследования EuB_6 под давлением до 8 ГПа [11] не обнаружили каких-либо аномалий, обусловленных фазовыми превращениями, на барической зависимости удельного объема указанного соединения. На этом основании в [11] высказывается предположение о невозможности фазовых переходов в гексабориде Eu даже при очень высоких давлениях ($P > 8$ ГПа). На образцах YbB_6 , насколько нам известно, подобные эксперименты не проводились. Необходимо, тем не менее, отметить, что особенность строения кристаллических решеток EuB_6 и YbB_6 — наличие жесткого трехмерного каркаса в виде восьми октаэдров из атомов бора, окружающих каждый РЗ-ион, — делает их малочувствительными к изменениям электронной конфигурации ионов Eu и Yb. Поэтому в этих материалах аномалии упругих свойств кристаллических решеток (смягчение их упругих модулей), сопровождающие валентные фазовые переходы в соединениях РЗМ [13], могут оказаться столь незначительными, особенно в начальной стадии переходов (при условии их непрерывности), что не будут превосходить погрешность проводимых экспериментальных исследований.

Ранее на примере халькогенидов Sm и YbS было показано, что исследование барических зависимостей термоэдс (S) РЗ-соединений позволяет судить об изменении под давлением валентного состояния РЗ-ионов [14-17]. Поэтому представлялось необходимым провести подобные эксперименты на монокристаллах гексаборидов Eu и Yb.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований ρ и S монокристаллов EuB_6 и YbB_6 при 300 К под действием гидростатического давления до 8 ГПа и литостатического до 11 ГПа.

Эксперименты проводились в аппарате высокого давления типа «тороид» [18] по методике, описанной в [19]. Монокристаллы гексаборидов Eu и Yb с характерными размерами $2.5 \times 0.4 \times 0.3$ мм были получены раствор-расплавным методом [8] и аттестованы с помощью рентгеновского и химического анализов.

Результаты исследований приведены на рис. 1, а, б и 2. На этих же рисунках представлены для сравнения зависимости $\rho(P)$ и $S(P)$, полученные на монокристаллах LaB_6 [20].

Рассмотрим сначала барические зависимости ρ EuB_6 , YbB_6 и LaB_6 (рис. 1, а, б). При атмосферном давлении и комнатной температуре ρ составляет (Ом·см): EuB_6 — $6.5 \cdot 10^{-4}$, YbB_6 — $1.3 \cdot 10^{-3}$, LaB_6 — 1.3×10^{-5} . В диапазоне давлений до 1.2 ГПа ρ EuB_6 и YbB_6 убывает с различными коэффициентами пьезосопротивления всестороннего сжатия $\Pi = \delta\rho/\rho\delta P \approx -0.18$ и ≈ -0.1 ГПа⁻¹ соответственно. В области $P \approx 1.2$ ГПа

² Расчет барической зависимости ρ гексаборидов Eu и Yb проводился на основании данных [11] по зависимости объемной сжимаемости β EuB_6 от давления ($\beta_{\text{EuB}_6} = \text{const}(P)$); исходя из равенства микротвердостей монокристаллов EuB_6 и YbB_6 [1] принималось $\beta(P)_{\text{EuB}_6} = \beta(P)_{\text{YbB}_6}$.

на зависимости $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb наблюдаются особенности в виде изломов, которые можно связать с обращением в нуль энергии активации мелких примесных донорных уровней [10]. Оценим параметры этих уровней (энергию активации E_a и ее барическую производную $\partial E_a/\partial P$).

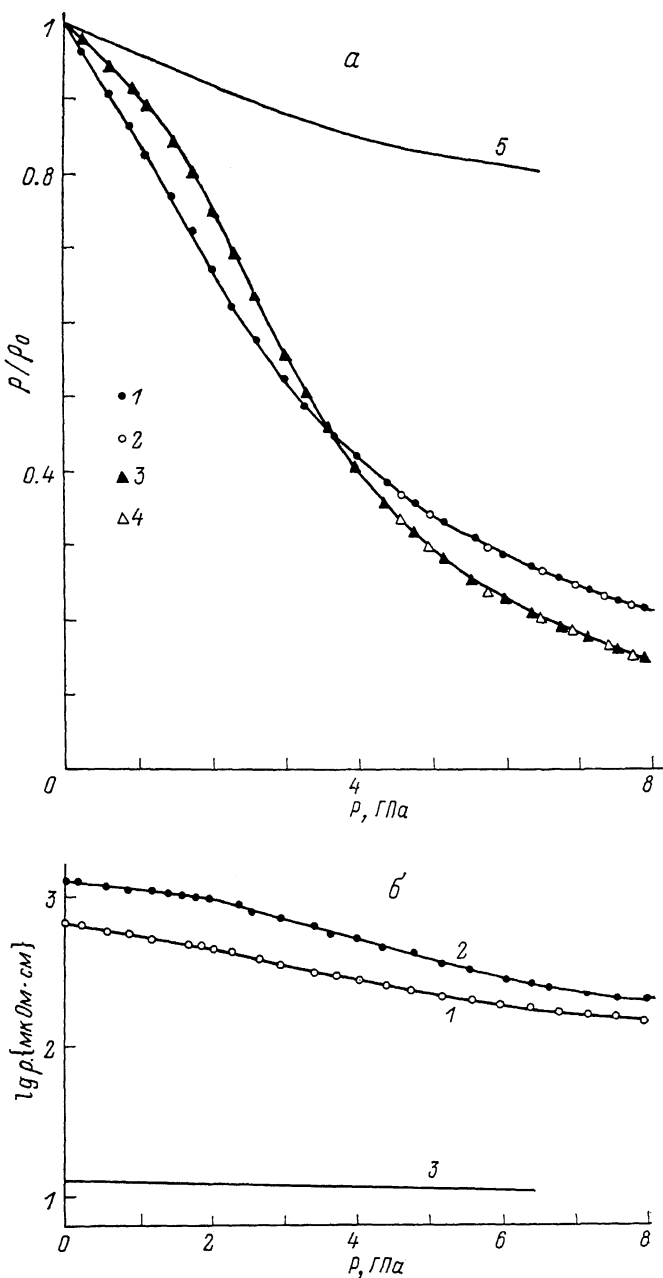


Рис. 1. Барические зависимости ρ/ρ_0 и $\lg \rho$ EuB_6 , YbB_6 и LaB_6 .

а: 1, 2 — монокристаллы EuB_6 (прямой и обратный ход); 3, 4 — монокристаллы YbB_6 (прямой и обратный ход); 5 — монокристаллы LaB_6 [20]; ρ_0 — при 300 К и $P=0.1$ МПа; среда, передающая давление, — метанол—этанол (4 : 1); б: 1 — монокристалл EuB_6 ; 2 — монокристалл YbB_6 ; 3 — монокристалл LaB_6 [20]; среда — метанол—этанол (4 : 1).

исходя из следующих предположений: а) подвижность свободных носителей тока в EuB_6 и YbB_6 пренебрежимо мало меняется под давлением по сравнению с их концентрацией; б) для описания процессов электропереноса в полупроводниковых фазах этих соединений применима классическая статистика. В рамках указанных приближений представим бариче-

скую зависимость EuV_6 и YbV_6 в следующем виде: $\rho = A \exp(E_a/k_0T + PP)$, где E_a — энергия активации донорных уровней, $A = \text{const}(P)$, k_0 — постоянная Больцмана. Отсюда следует, что для донорных уровней в EuV_6 $E_a|_{P < 1.2} \approx 5.46$ мэВ и $\partial E_a/\partial P|_{P < 1.2} \approx -4.6$ мэВ/ГПа, в YbV_6 — $E_a|_{P < 1.2} \approx 3.2$ мэВ, $\partial E_a/\partial P|_{P < 1.2} \approx -2.7$ мэВ/ГПа. В области давлений $P > 1.2$ ГПа наклон кривых $\rho(P)$ заметно возрастает — Π_{EuV_6} принимает значение ≈ -0.31 ГПа⁻¹, $\Pi_{\text{YbV}_6} \approx -0.24$ ГПа⁻¹. Подобное поведение $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb можно объяснить присутствием в запрещенной зоне этих соединений также и других, более глубоких примесных уровней. На основании принятых выше допущений проведем для них расчет E_a и $\partial E_a/\partial P$. В EuV_6 для этих уровней получаем: $E_a \approx 30$ мэВ и $\partial E_a/\partial P \approx$

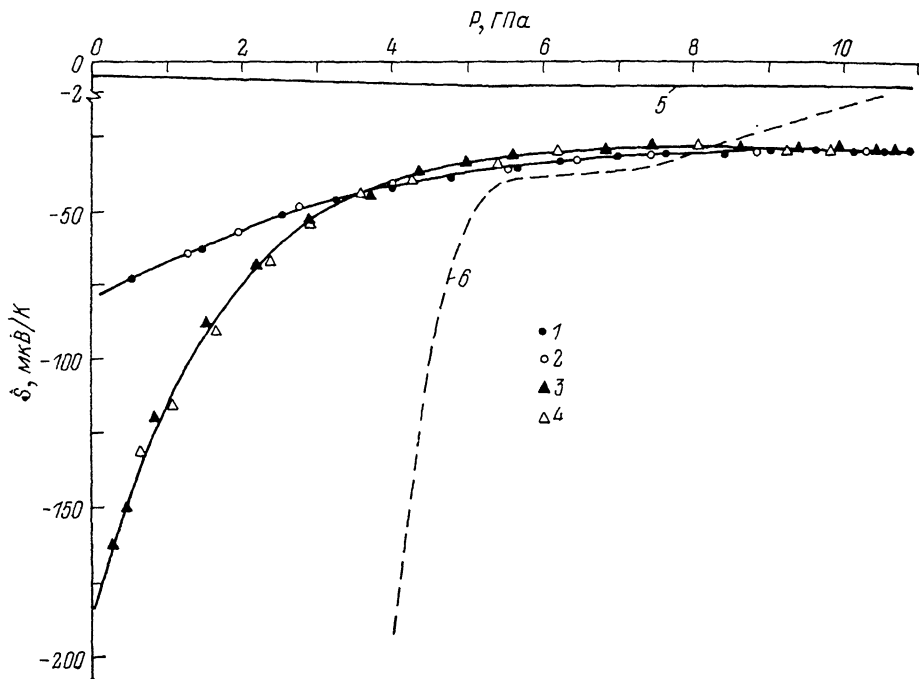


Рис. 2. Барические зависимости термоэдс EuV_6 , YbV_6 , LaV_6 и SmTe .

1, 2 — монокристалл EuV_6 (прямой и обратный ход); 3, 4 — монокристалл YbV_6 (прямой и обратный ход); среда, передающая давление, — пирофиллит; 5 — монокристалл LaV_6 [20]; среда — пирофиллит; 6 — монокристалл SmTe [14]; среда — метанол—этанол (4 : 1).

≈ -6.7 мэВ/ГПа, в YbV_6 — $E_a \approx 45$ мэВ и $\partial E_a/\partial P \approx -8$ мэВ/ГПа. При давлениях ≈ 4.5 и 5.6 ГПа соответственно для EuV_6 и YbV_6 наклон кривых $\rho(P)$ уменьшается, при этом Π_{EuV_6} принимает значение ≈ -0.16 ГПа⁻¹, а $\Pi_{\text{YbV}_6} \approx -0.22$ ГПа⁻¹. Связана эта особенность в поведении $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb с переходом к собственной проводимости или с тем, что в игру вступают новые примесные уровни, с определенностью сказать трудно, поскольку нам не удалось провести измерения ρ при гидростатическом сжатии $P > 8$ ГПа. Завершая на этом анализ зависимостей $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb, отметим следующее. На верхнем пределе исследованного диапазона давлений (8 ГПа) значения ρ EuV_6 и YbV_6 значительно (≥ 10) превосходят таковые, характерные для обычных металлов (ср., например, с ρ LaV_6 , рис. 1, а, б).

Обратимся теперь к экспериментальным данным $S(P)$ EuV_6 и YbV_6 (рис. 2). При нормальных условиях ($P = 0.1$ МПа и $T = 300$ К) $S_{\text{EuV}_6} \approx -80$, $S_{\text{YbV}_6} \approx -190$ мкВ/К. Более высокое значение $|S_{\text{YbV}_6}|$ по сравнению с $|S_{\text{EuV}_6}|$ может быть обусловлено либо довольно сильной компенсацией доноров в YbV_6 , либо значительным вкладом в процессы электропереноса валентной зоны последнего [21]. Под давлением термоэдс EuV_6 и YbV_6 убывает по абсолютной величине, одновременно убывает и ее барическая производная $\partial S/\partial P$; знак S во всей исследованной области P

соответствует электронной проводимости. Наблюдаемое изменение S гексаборидов Eu и Yb под давлением до 8 ГПа коррелирует с уменьшением их ρ в указанном интервале P и может быть объяснено ростом концентрации свободных носителей тока в этих материалах. В области $8 \leq P < 10$ ГПа зависимости $S(P)$ выходят на насыщение, а под давлением ≥ 10 ГПа практически полностью выполаживаются ($\partial S/\partial P \approx 0$). Величина S в интервале $P=10-11$ ГПа стабилизируется на уровне ≈ -30 мкВ/К, причем это значение S по абсолютной величине более чем на порядок превосходит $|S|$ LaB₆ ≈ 1.8 мкВ/К при $P=11$ ГПа. Подобное поведение $S(P)$ наблюдалось ранее в ГЦК-фазе монотеллурида самария [15] и связывалось с переходом ионов Sm под давлением в состояние ПВ. Фрагмент барической зависимости S SmTe, включающий область валентного перехода, приведен на рис. 2.

На основании анализа зависимостей $S(P)$ гексаборидов Eu и Yb и по аналогии с поведением $S(P)$ SmTe можно выдвинуть предположение о том, что под давлением ~ 10 ГПа в EuB₆ и YbB₆ происходят фазовые превращения типа полупроводник—металл, которые сопровождаются переходом РЗ-ионов в состояние ПВ. Попытаемся обосновать это предположение, исходя из модели зонной структуры гексаборидов Eu и Yb, предложенной в [21]. Согласно [21], низ зоны проводимости EuB₆ и YbB₆ сформирован в основном $5d_{e_g}$ ($6s$)-орбиталями атомов РЗМ, а верхняя валентная зона образована смешанными волновыми функциями $2p$ -состояний бора и $4f$ -состояний РЗМ. Под действием всестороннего сжатия дно зоны проводимости EuB₆ и YbB₆ должно понижаться как вследствие ее расширения за счет роста перекрытия $5d$ - и $6s$ -волновых функций ближайших соседних РЗ-ионов, так и в результате увеличения расщепления e_g - и t_{2g} -подзон $5d$ -зоны кристаллическим полем решетки. В конечном итоге этот процесс должен привести к исчезновению энергетического зазора между зоной проводимости и валентной зоной, т. е. к фазовому переходу полупроводник—металл. При этом $4f$ -состояния РЗ-ионов сравняются по энергии с $5d_{e_g}$ ($6s$)-состояниями и $4f$ -электроны приобретут частично зонный характер. В результате возникнет состояние ПВ РЗ-ионов, характеризующееся квантовыми флуктуациями между различными электронными конфигурациями этих ионов и, следовательно, дробным средним числом $4f$ -электронов на ион. В области температур ≥ 100 К межконфигурационные флуктуации должны приводить к сильному резонансному рассеянию электронов проводимости на $4f$ -уровнях [22] и как следствие к аномально высоким значениям ρ и $|S|$ ПВ-фаз EuB₆ и YbB₆ по сравнению с нормальными металлами. В то же время эти значения ρ и S не должны сильно зависеть от давления, поскольку концентрация свободных носителей тока в ПВ-фазах слабо меняется с ростом P . Выполненные в настоящей работе и в [10] экспериментальные исследования подтверждают именно такое поведение $\rho(P)$ и $S(P)$ гексаборидов Eu и Yb при $P \geq 10$ ГПа.

В заключение авторы считают необходимым отметить качественный характер приведенной выше аргументации относительно возможности фазовых переходов EuB₆ и YbB₆ в состояние ПВ при всестороннем сжатии ~ 10 ГПа. В связи с этим представляет несомненный интерес изучение под давлением эволюции валентного состояния ионов Eu и Yb в гексаборидах посредством прямых экспериментов, например методом рентгеновской абсорбционной L_{III} -спектроскопии.

Список литературы

- [1] Корсукова М. М., Гурий В. Н. // ЖВХО. 1981. Т. 26. № 6. С. 679—688.
- [2] Etourneau J., Hagenmuller P. // Phil. Mag. B. 1985. V. 52. N 3. P. 589—610.
- [3] Paderno Yu. B., Pokrzywnicki S., Stalinski B. // Phys. St. Sol. 1967. V. 24. N 1. P. K73—K76.
- [4] Вайнштейн Э. Е., Блохин С. М., Падерно Ю. Б. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 10. С. 2909—2912.
- [5] Tarascon J. M., Etourneau J., Dordor P., Hagenmuller P., Kasaya M.,

- Coey J. M. D. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 1. P. 574—577.
- [6] Goodenough J. B., Mercurio J. P., Etourneau J., Naslain R., Hagenmuller P. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1973. T. 277. Ser. C. P. 1239—1242.
- [7] Степанов Н. Н., Зюзин А. Ю., Шульман С. Г., Гурин В. Н., Корсукова М. М., Никаноров С. П., Смирнов И. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 935—938.
- [8] Gurin V. N., Korsukova M. M., Nikanorov S. P., Smirnov I. A., Stepanov N. N., Shul'man S. G. // J. Less-Common Met. 1979. V. 67. N 1. P. 115—123.
- [9] 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.
- [10] Leger J. M., Percheron Guegan A., Loriers C. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 60. N 1. P. K23—L26.
- [11] Lunström T., Lönnberg B., Törmä B., Etourneau J., Tarascon J. M. // Phys. Scripta. 1982. V. 26. N 5. P. 414—416.
- [12] Hasegawa A., Yanase A. J. // J. Phys. F. 1977. V. 7. N 7. P. 1245—1260.
- [13] Jayaraman A., Dernier P. D., Longinotti L. D. // High Temp.-High Press. 1975. V. 7. N 1. P. 1—28.
- [14] 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.
- [15] 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—2621.
- [16] Сидоров В. А., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Степанов Н. Н., Голубков А. В., Смирнов И. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1128—1132.
- [17] Щенников В. В., Степанов Н. Н., Смирнов И. А., Голубков А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3105—3110.
- [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] Сидоров В. А., Степанов Н. Н., Циок О. Б., Хвостанцев Л. Г., Смирнов И. А., Корсукова М. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 197—199.
- [21] Kasuya T., Takegahara K., Kasaya M., Isikawa Y., Fujita T. // J. de Physique. 1980. T. 41. Colloque C5. Suppl. 6. P. C5—161—C5—170.
- [22] Хомский Д. И. Редкоземельные соединения с промежуточной валентностью: спектроскопические исследования // Спектроскопия кристаллов / Под ред. А. А. Каплянскогo. АН СССР Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе 1985. С. 118—149.

Филиал института машиноведения
им. А. А. Благонравова
Ленинград

Поступило в Редакцию
11 ноября 1990 г.