

03
Термоэлектрические свойства TmTe под давлением до 20 GPa

© Н.Н. Степанов¹, В.В. Щенников², Н.В. Морозова², В.В. Каминский¹, А.В. Голубков¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: stnick@hotmail.ru

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2013 г.)

Изучено влияние квазигидростатического сжатия до 20 GPa на термоэдс монокристаллических образцов монотеллурида и моносulfида тулия. На барических зависимостях термоэдс монотеллурида тулия в области давлений 2 и 6 GPa обнаружены особенности, которые можно связать с фазовыми переходами в состояние переменной валентности катионов и тетрагональную структуру соответственно. Методом сравнения зависимостей термоэдс TmTe и TmS от давления проведена оценка верхней барической границы устойчивости состояния переменной валентности ионов тулия в монотеллуриде.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН в рамках программы „Вещество при высоких плотностях энергии“ Президиума РАН (проект 12-П-2-1004).

Монохалькогениды тулия (TmX, где X = S, Se, Te) представляют собой одну из групп модельных объектов, на которых изучают взаимодействие электронов внешних и внутренних оболочек редкоземельных (РЗ) элементов. По мере увеличения атомного номера халькогена в указанных материалах происходит последовательный переход от металлической системы (TmS) с валентностью тулия 3+ к веществу с переменной валентностью (TmSe) ~ 2.75+ и далее к полупроводнику (TmTe) с валентностью Tm, строго равной 2+ [1]. При пониженных температурах TmS проявляет свойства металлической концентрированной Кондо-системы [2]. Кристаллическая структура TmX имеет тип NaCl с параметрами решетки $a \approx 5.405\text{--}5.420, 5.690\text{--}5.710$ и $6.340\text{--}6.358 \text{ \AA}$ соответственно для S, Se и Te [1–3].

Соединения TmX можно рассматривать как своеобразные аналоги монохалькогенидов самария SmX, находящихся под действием всестороннего давления (источником которого является лантаноидное сжатие элементов). Существующие экспериментальные данные не противоречат этой гипотезе: температурная зависимость удельного электросопротивления TmS подобна таковой для сжатого давлением $P \approx 2.0 \text{ GPa}$ SmS [4,5], барическая зависимость термоэдс $S(P)$ TmSe совпадает с аналогичной зависимостью SmSe при давлениях, превышающих 2.0 GPa [6]. Несколько более сложная картина наблюдается в случае TmTe: подобно SmTe это соединение испытывает под действием всестороннего сжатия последовательность фазовых переходов: при $P \approx 2.0 \text{ GPa}$ и далее при $P \approx 5.7\text{--}8 \text{ GPa}$ [7–9], однако не в структуру типа CsCl, а в тетрагональную структуру. Кроме того, результаты, полученные в [7–9], находятся в противоречии с данными более ранней работы [10], согласно которой TmTe претерпевает фазовый переход под давлением $P \approx 15 \text{ GPa}$ в гексагональную решетку типа анти-

NiAs. Вполне вероятно, что вследствие методологических упущений в работе [10] были допущены ошибки как в определении величины давления фазового перехода, так и в определении структуры высокобарической фазы. Тем не менее все упомянутые выше экспериментальные данные нуждаются в более тщательной проверке. Особый интерес при этом представляет выяснение пределов устойчивости состояния переменной валентности (СПВ) ионов Tm под давлением.

В настоящей работе предпринята попытка исследования влияния всестороннего сжатия и фазовых переходов в TmTe в диапазоне давлений до 20 GPa на перестройку электронного спектра соединения методом термоэдс, поскольку он, как правило, оказывается более чувствительным к возникающим в процессе фазовых преобразований аномалиям плотности электронных энергетических состояний $g(E)$ на уровне химического потенциала μ , чем спектроскопические методы. Для сравнения в качестве „реперного вещества“ использовался моносulfид тулия.

Эксперименты проводились на монокристаллических образцах теллурида и sulfида тулия. Монокристаллы были выращены методом Бриджмена из исходных элементов (Tm, S, Se) [11]. Согласно рентгеновским данным, они имели следующие постоянные решетки a и характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей L : для TmTe $a = 6.33(1) \text{ \AA}$ и $L \sim 500 \text{ \AA}$, для TmS $a = 5.41(1) \text{ \AA}$ и $L \sim 560 \text{ \AA}$. По данным фазового анализа в исследуемых образцах TmTe были обнаружены следы теллура и его диоксида.

Исследования термоэдс проводились при комнатной температуре в камерах высокого давления типа „тороид“ и на установках с алмазными наковальнями [12]. Образцы размером $\sim (200 \times 200 \times 250) \mu\text{m}$ для „тороида“ и $\sim (200 \times 200 \times 30) \mu\text{m}$ для аппарата с алмазными

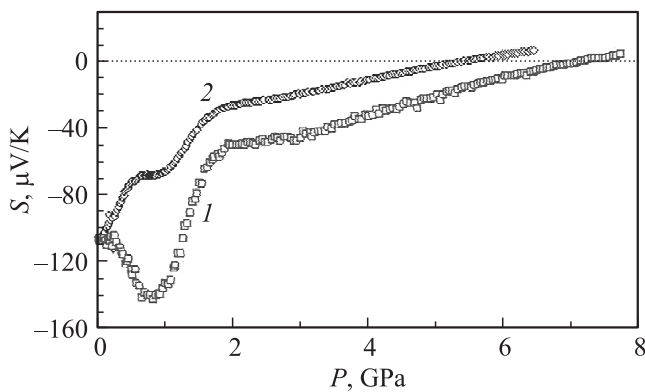


Рис. 1. Барические зависимости термоэдс монокристалла TmTe, полученные в камерах „тороид“. 1, 2 — первый и второй циклы сжатия соответственно.

наковальнями загружали в контейнер, изготовленный из литографского камня (разновидность CaCO_3), который использовался как в качестве прокладки, так и в качестве передающей давление среды. Термоэдс измеряли для нескольких циклов (один цикл соответствовал последовательному увеличению, а затем снижению давления) в трех режимах: 1) при фиксированной разности температур и плавном изменении давления; 2) при фиксированном давлении и изменении (как росте, так и снижении) разности температур; 3) при одновременном изменении разности температур и давления. Все три режима дали одинаковые результаты. Погрешность измерения термоэдс составила $\sim 10\%$, определения давления $\sim 10\%$. Методики экспериментов подробно описаны в [12–14]. Результаты представлены в основном для первых циклов сжатия, так как образующиеся в процессе сжатия дефекты структуры материала влияют на электрофизические свойства полупроводников [15].

На рис. 1 представлены зависимости термоэдс S монокристаллов TmTe от давления всестороннего сжатия, полученные в камерах типа „тороид“.

Если сравнивать полученные зависимости термоэдс от давления с поведением электросопротивления, то можно отметить, что в области фазовых переходов при ~ 2 ГПа, где сопротивление имеет резкий излом [7], зависимость $S(P)$ также демонстрирует излом, а выше ~ 6 ГПа, где сопротивление испытывает скачок величины [7], термоэдс меняет знак. Начальный участок зависимости $S(P)$ обусловлен, вероятно, влиянием электронного и дырочного вкладов в проводимость этого полупроводника; в частности, вблизи давления ~ 1 ГПа наблюдается экстремум на кривой термоэдс. Обращает на себя внимание сходство представленных на рис. 1 зависимостей с аналогичными данными для образцов SmSe и SmTe [16].

Под давлением $P \approx 2$ ГПа на зависимостях $S(P)$ TmTe наблюдаются изломы, соответствующие началу перехода ионов Tm в СПВ [9,17], одновременно закрывается и термическая щель полупроводника [7]. Если сопоставить

эти данные с барической зависимостью сжимаемости TmTe [17], то можно заключить, что в диапазоне давлений 2–3 ГПа наблюдается коллапс его кристаллической решетки, а на атомном уровне происходит либо коллективный переход электронов с $4f$ -уровней в связанные экситонные состояния с конфигурацией $4f^{12}5d^x6s^y$ (электрон локализован вблизи соседнего $4f^{12}$ -иона Tm) согласно „экситонной“ модели СПВ, либо гибридизация $4f$ - и $5d$ -состояний по „гибридизационной“ модели (подробнее см. [18]). Так или иначе, процесс сопровождается резким уменьшением эффективного радиуса катионов, а следовательно, и постоянной кристаллической решетки. Сопоставление экспериментальных данных рентгеновских спектров и электросопротивления TmTe под давлением [7,9,17] позволяет заключить, что в точках обращения в нуль термоэдс в образцах происходят фазовые превращения в тетрагональную структуру. Согласно [9], перестройка структуры TmTe в тетрагональную фазу не приводит к переходу ионов Tm в трехвалентное состояние, а значит, возникает вопрос о верхней границе барической устойчивости их СПВ. С целью определения этой границы в аппаратах с алмазными наковальнями были проведены исследования термоэдс TmTe и TmS до давлений $P \approx 20$ ГПа. Экспериментальные данные представлены на рис. 2, 3. Из их анализа следует, что, во-первых, в области давлений 15 ГПа на зависимостях $S(P)$ никаких особенностей, которые могли бы свидетельствовать о дополнительных фазовых превращениях в образцах, не наблюдается. Во-вторых, под действием всестороннего сжатия, превышающего 18 ГПа, зависимости $S(P)$ образцов TmS и TmTe выполаживаются, а величины их термоэдс принимают одно и то же значение (рис. 2, 3). На основании указанных фактов можно выдвинуть предположение о полном переходе катионов в трехвалентное состояние при давлениях $P > 18$ ГПа. Действительно, в случае сильного вырождения носителей тока для TmTe можно использовать известную формулу для термоэдс [19]

$$S = -(\pi^2 k^2 T / 3 |e|) (3/2\mu - \partial \ln[g(E)] / \partial E|_{E=\mu}),$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, T — абсолютная температура. Второй член в формуле для термоэдс описывает вклад, связанный с рассеянием s -электронов носителями d -зоны. Формула качественно удовлетворительно описывает поведение переходных металлов, в том числе редкоземельных, в широком диапазоне температур [20,21]. В частности, она позволяет объяснить знак термоэдс, который для почти пустой d -зоны положителен, а для почти заполненной отрицателен в соответствии с экспериментальными данными. С помощью этого выражения удастся объяснить приблизительно одинаковые положительные значения термоэдс и у РЗ-металлов при высоком давлении вследствие примерно одинакового заполнения d -зоны у разных РЗ-металлов при изменении заполнения f -зоны [22]. Тот факт, что значения термоэдс у TmTe и TmS стремятся к

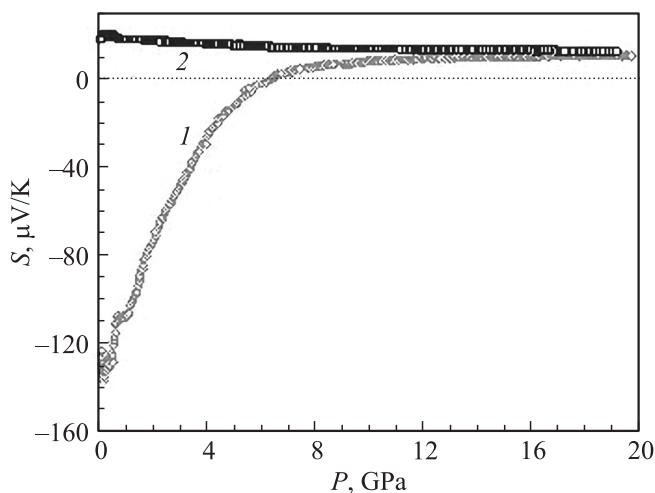


Рис. 2. Барические зависимости термоэдса монокристаллов TmTe (1) и TmS (2), полученные в аппаратах с алмазными наковальнями.

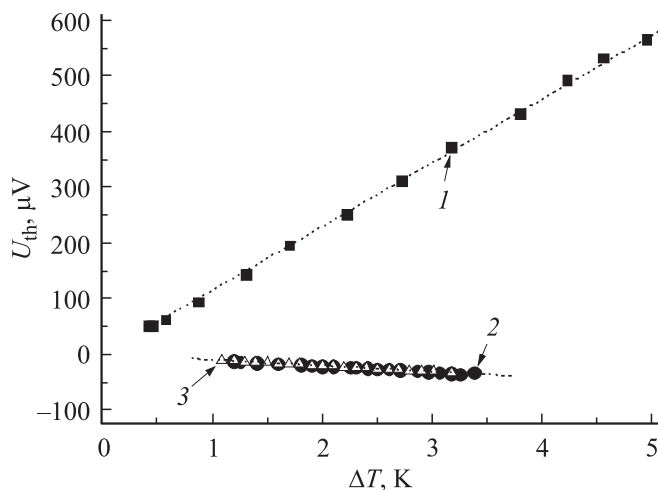


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрического напряжения U_{th} . 1, 2 — TmTe при $P = 0.1$ МПа и 19.6 GPa соответственно; 3 — TmS при $P = 19.1$ GPa. Величины термоэдса, определенные из данных зависимостей по формуле $S = -U_{th}/\Delta T$, для TmTe приблизительно равны -114.5 и $+10.3 \mu\text{V/K}$ при $P = 0.1$ МПа и 19.6 GPa соответственно, для TmS — $+10.4 \mu\text{V/K}$ при $P = 19.1$ GPa.

одному и тому же пределу при высоком давлении, по-видимому, следует приписать этой же аналогии электронных конфигураций. Снижение абсолютной величины термоэдса под давлением у обоих халькогенидов в области максимальных давлений можно объяснить уширением d -зоны из-за сжатия кристаллической решетки и соответствующего уменьшения производной по плотности состояний. Действительно, при сжатии решетки, согласно [23], относительное уширение s - и d -зон $d(\ln \Delta \epsilon)/d(\ln \Delta V)$, где ΔV — изменение объема решетки, а $\Delta \epsilon$ — изменение ширины зоны, составляет соответственно $-2/3$ и $-5/3$. Поэтому из-за сильного уширения

d -зоны должна уменьшиться и величина производной по энергии в приведенной выше формуле для термоэдса. Отсюда следует, что и сама величина термоэдса должна уменьшаться с ростом давления. Это позволяет объяснить наблюдаемую аналогию в поведении под давлением термоэдса у соединений TmX и SmX, для которых было установлено асимптотическое приближение примерно к таким же предельным значениям термоэдса у всех халькогенидов при давлениях $\sim 20\text{--}30$ GPa [16]. Заполнение f -зоны влияет на перераспределение электронов между s - и d -зонами, но, вероятно, не имеет непосредственного влияния на величину термоэдса. В противном случае для различных РЗ-металлов и их халькогенидов должно было бы наблюдаться очень сильное различие в поведении термоэдса, что не соответствует экспериментальным данным [22].

Дополнительным аргументом в пользу утверждения о переходе ионов Tm в трехвалентное состояние под давлением $P > 18$ GPa может служить сравнение барических зависимостей термоэдса TmS и TmTe. Ранее влияние давления на термоэдс моносulfида тулия изучалось только до 7 GPa [24]. На основании полученных данных авторы приходят к заключению, что в области высоких давлений $4f$ -уровни абсолютно не влияют на величину термоэдса TmS, а ионы Tm находятся в строго трехвалентном состоянии. Представленные в настоящей работе барические зависимости термоэдса TmS под действием всестороннего сжатия до 20 GPa превосходно согласуются с этими данными в перекрывающемся диапазоне давлений. Поведение термоэдса TmS при давлениях, превышающих 7 GPa, подчиняется, как следует из рис. 2, указанной общей для переходных металлов закономерности. Из рис. 2 также видно, что кривые зависимостей $S(P)$ TmTe и TmS сливаются при давлениях, превышающих 18 GPa. Отсюда можно прийти к заключению, что давление $P \sim 18$ GPa является верхней барической границей устойчивости СПВ катионов в TmTe.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного и фазового анализа образцов.

Список литературы

- [1] P. Wachter. In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Special volumes: Actinide and lanthanide elements / Ed. K.A. Gschneidner, jr., L. Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin. Elsevier (1993). V. 19. Ch. 132. P. 177–382.
- [2] Б.М. Буттаев, А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, М.В. Романова, В.В. Романов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. ФТТ **32**, 8, 2354 (1990).
- [3] E. Bucher, K. Andres, F.J. di Salvo, J.P. Maita, A.C. Gossard, A.S. Cooper, G.W. Hall, jr. Phys. Rev. B **11**, 1, 500 (1975).
- [4] И.А. Смирнов, В.В. Попов, А.В. Голубков, Б.М. Буттаев. ФТП **29**, 5, 857 (1995).
- [5] F. Lapiere, M. Ribault, F. Holtzberg, J. Flouquet. Solid State Commun. **40**, 4, 347 (1981).

- [6] А.Г. Гаврилюк, В.А. Сидоров, И.А. Смирнов, Н.Н. Степанов, Л.Г. Хвостанцев, О.Б. Циок, А.Ф. Барабанов, А.В. Голубков. *ФТТ* **28**, 7, 2135 (1986).
- [7] T. Matsumura, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mōri, T. Suzuki. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 6, 1138 (1997).
- [8] I. Jarrige, J.-P. Rueff, S.R. Shieh, M. Taguchi, Y. Ohishi, T. Matsumura, C.-P. Wang, H. Ishii, N. Hiraoka, Y.Q. Cai. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 12, 127 401 (2008).
- [9] S. Heathman, T. Le Bihan, S. Darracq, C. Abraham, D.J.A. De Ridder, U. Benedict, K. Mattenberger, O. Vogt. *J. Alloys Comp.* **230**, 2, 89 (1995).
- [10] S. Usha Devi, A.K. Singh. *Solid State Commun.* **52**, 3, 303 (1984).
- [11] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **2**, 1, 77 (1966).
- [12] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Manakov. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 8, 1168 (2010).
- [13] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Derevskov, V.V. Shchennikov, Jr. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 9–10, 2203 (2006).
- [14] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.V. Bazhenov. *J. Phys. Chem. Solids* **169**, 9, 2315 (2008).
- [15] V.V. Shchennikov, Vs.V. Shchennikov, I.V. Korobeynikov, N.V. Morozova. *Acta Phys. Pol. A* **124**, 2, 244 (2013).
- [16] В.В. Щенников, Н.Н. Степанов, И.А. Смирнов, А.В. Голубков. *ФТТ* **30**, 10, 3105 (1988).
- [17] J. Tang, T. Kosaka, T. Matsumura, T. Matsumoto, N. Mōri, T. Suzuki. *Solid State Commun.* **100**, 8, 571 (1996).
- [18] Д.И. Хомский. *УФН* **129**, 3, 443 (1979).
- [19] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. *Термоэлектродвижущая сила металлов / Пер. с англ. под ред. Д.К. Белашенко. Металлургия, М. (1980). С. 248.*
- [20] M.V. Vedernikov. *Adv. Phys.* **18**, 74, 337 (1969).
- [21] I.V. Vedernikov, A.T. Burkov, V.G. Dvinitkin, N.I. Moreva. *J. Less-Common Met.* **52**, 221 (1977).
- [22] V.V. Shchennikov, N.V. Morozova, S.V. Ovsyannikov. *J. Appl. Phys.* **111**, 11, 112624 (2012).
- [23] V. Heine. *Phys. Rev.* **153**, 3, 673 (1967).
- [24] D. Jaccard, F. Haenssler, J. Sierro. *Helv. Phys. Acta* **53**, 4, 590 (1980).