

03,11

Исследование термоэдс моноселенида тулия под давлением до 24 GPa

© Н.Н. Степанов¹, В.В. Щенников², Н.В. Морозова², И.В. Коробейников²,
А.В. Голубков¹, В.В. Каминский¹

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 19 марта 2014 г.)

Получены экспериментальные данные по влиянию высокого давления на термоэдс монокристаллического селенида тулия при комнатной температуре. На барических зависимостях термоэдс в области давлений 2.5–3.0 GPa обнаружены особенности, которые свидетельствуют о перестройке электронного спектра TmSe, вызывающей при низких температурах переход из одного антиферромагнитного состояния (AF1) в другое (AF2). Показано, что критерием перехода ионов Tm в трехвалентное состояние не может служить совпадение под давлением величин термоэдс TmSe и TmS, поскольку сульфид тулия является концентрированной Кондо-системой и его термоэдс сама сильно меняется под действием всестороннего сжатия. Высказывается предположение, что при давлениях выше 19 GPa ионы Tm находятся в трехвалентном состоянии, т.е. это давление является граничным для состояния с переменной валентностью.

Работа выполнена по плану РАН (шифр „Поток“) при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-02-31142 мол_а).

Введение

Моноселенид тулия (TmSe) представляет собой соединение, в котором ионы редкоземельного металла находятся в состоянии переменной валентности (ПВ) [1,2]. Электронный спектр TmSe характеризуется сложной структурой — наличием на уровне химического потенциала (μ) $4f$ -резонанса, включающего в себя перемешанные $4f^{13}$ - и $4f^{12}5d$ -состояния [3]. В области температур 3.5–300 K при атмосферном давлении вещество является парамагнетиком. При температурах ниже $T_N = 3.5$ K и атмосферном давлении TmSe находится в антиферромагнитном состоянии AF1, а при повышении давления до $P = 3$ GPa в нем происходит переход в антиферромагнитное состояние AF2 [4].

В парамагнитной области TmSe проявляет ряд нетипичных для соединения с ПВ катионов свойств. В частности, отсутствие активационного характера поведения температурных зависимостей удельного электросопротивления и константы Холла; отсутствие уменьшения магнитной восприимчивости при охлаждении; рост удельного электросопротивления ρ при понижении температуры в интервале 3.5–35 K по закону Кондо: $\rho \sim \lg T$ [3,4]. Совокупность перечисленных выше свойств TmSe пока не нашла исчерпывающего объяснения, и поэтому требуется дальнейшее изучение этого материала [3,5].

В настоящей работе представлены результаты исследования термоэдс монокристаллов моноселенида тулия в диапазоне давлений до 24 GPa при $T = 300$ K. Основные задачи работы заключались в исследовании методом

термоэдс особенностей перестройки электронного спектра TmSe под давлением и определении верхней барической границы устойчивости состояния ПВ ионов Tm.

Эксперименты проводились в аппаратах высокого давления трех типов: в области давлений до 1 GPa в условиях гидростатического сжатия — в среде полиэтилсилоксана (ПЭС-5) в клапанной камере [6]; в условиях квазигидростатического сжатия до давлений 8 и 24 GPa — в контейнерах из литографского камня в камере „тороид“ и на установке с алмазными наковальнями соответственно. Методика измерений подробно описана в [7].

Монокристаллы TmSe выращивались методом направленной кристаллизации из расплава [8] и, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имели постоянную решетки $a = 5.685(4)$ Å и характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей $L \approx 2300$ Å. Такая величина L типична для монокристаллов халькогенидов редкоземельных металлов.

Размеры образцов составляли $\sim (1.5 \times 2 \times 3-4)$ mm для жидкостной камеры, $\sim (0.2 \times 0.2 \times 0.25)$ mm для „тороида“ и $\sim (0.2 \times 0.2 \times 0.025)$ mm для аппарата с алмазными наковальнями. Термоэдс образцов, выколотых из различных частей исходного слитка, предварительно измерялась при нормальных условиях, при этом ее значения изменялись от ~ -9.8 до -3.3 μ V/K, что может быть связано с различными стехиометрическими отклонениями в исследуемых образцах.

На рис. 1 представлены барические зависимости термоэдс монокристалла TmSe, измеренные в условиях квазигидростатического сжатия до давления 8 GPa.

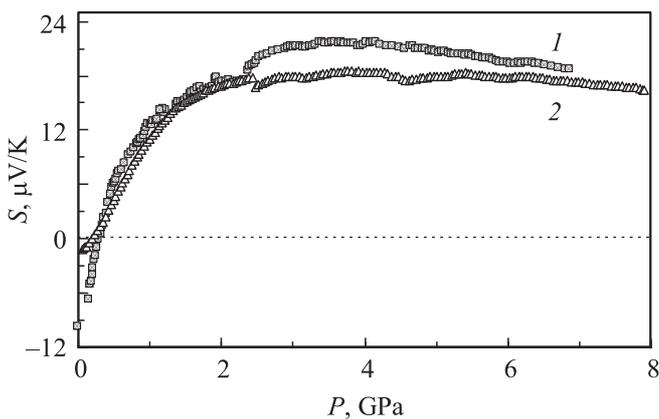


Рис. 1. Барические зависимости термоэдс S монокристалла TmSe в квазигидростатических условиях в камере „тороид“. 1 — первый цикл измерений, 2 — второй цикл измерений.

Наблюдаемое поведение термоэдс TmSe в целом согласуется с более ранней работой [9], где исследования проводились под давлением до 7 GPa. Однако имеются и существенные отличия. Во-первых, сильно различаются величины давлений для точек смены знака термоэдс: $P \approx 0.25$ GPa в настоящей работе и $P \approx 1.6$ GPa в [9]. По-видимому, это связано с различной степенью отклонения от стехиометрии исследованных образцов. Во-вторых, в области давлений $P \approx 2.5$ GPa каждая из представленных на рис. 1 кривых $S(P)$ имеет особенность в виде небольшого скачка, который в работе [9] обнаружен не был. Это можно объяснить тем, что в настоящей работе исследования проводились на автоматизированной установке высокого давления, которая позволяет регистрировать изменение свойств образца при непрерывном нарастании величины давления, чем обеспечивается высокое качество получаемых данных. Подобное поведение термоэдс может свидетельствовать о происходящей в образцах TmSe перестройке электронного спектра, которая обуславливает при низких температурах их переход из одного антиферромагнитного состояния (AF1) в другое (AF2) [4]. Еще одной характерной особенностью полученных зависимостей $S(P)$ является немонотонный характер их изменения, а именно прохождение через максимум, подобно тому как это происходит у других соединений с ПВ [10–14]. Качественная интерпретация подобного поведения термоэдс под давлением основывается на факте наличия на уровне химического потенциала μ $4f$ -резонанса с высокой плотностью электронных энергетических состояний $N_f(E)$. Действительно, в указанном случае для термоэдс можно записать

$$S \approx S_f \sim \partial \ln N_f(E) / \partial E|_{E=\mu}, \quad (1)$$

где S_f — парциальный вклад в термоэдс „тяжелых“ f -электронов. Отсюда следует, что при движении пика плотности состояний под давлением относительно μ вверх по шкале энергий должна меняться и термоэдс [14].

На рис. 2 приведены барические зависимости термоэдс TmSe, полученные в аппарате высокого давления с алмазными наковальнями при давлениях выше $P \approx 0.4$ GPa. Термоэдс в области давлений до 1 GPa исследовалась отдельно в гидростатических условиях, данные этих измерений также приведены на рис. 2. При сопоставлении экспериментальных данных, полученных в различных передающих давление средах в перекрывающемся барическом диапазоне 0.4–1.0 GPa, можно заключить, что результаты экспериментов взаимно дополняют друг друга.

Проведем сравнение барических зависимостей термоэдс, полученных в двух различных твердофазовых аппаратах высокого давления в перекрывающемся интервале давлений (0.4–8 GPa). На кривых $S(P)$, измеренных на аппарате высокого давления с алмазными наковальнями при давлении $P \approx 3$ GPa, наблюдаются те же особенности, которые были зафиксированы в камере „тороид“ при $P \approx 2.5$ GPa. Однако в отличие от результатов, полученных в „тороиде“, зависимости $S(P)$ не проходят через максимум, а продолжают монотонно возрастать с увеличением давления. Возможная причина заключается в большей дефектности использованных в данных экспериментах образцов. Об этом свидетельствует их невысокая абсолютная величина термоэдс при нормальных условиях: $|S| \approx 3.3 \mu\text{V/K}$.

Данные, полученные на аппарате с алмазными наковальнями, показывают монотонный рост термоэдс TmSe под давлением до $P \approx 19$ GPa, после превышения которого она входит в область слабой зависимости от давления: $S \approx \text{const}(P)$. Подобное поведение $S(P)$ TmSe можно объяснить, если для описания термоэдс воспользоваться двухзонной моделью проводника [9].

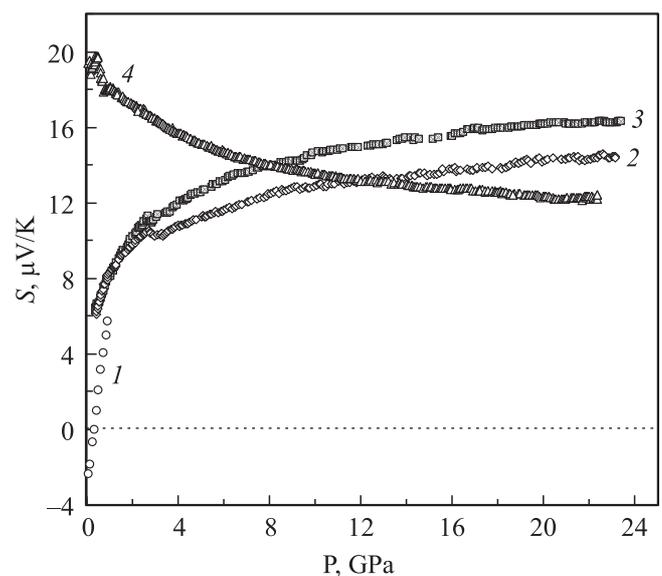


Рис. 2. Барические зависимости термоэдс S монокристаллов TmSe (1–3) и TmS (4). Кривая 1 получена в условиях гидростатики, кривые 2–4 получены в квазигидростатических условиях.

В рамках принятого приближения термоэдс описывается формулой

$$S = (\sigma_{s-d}/\sigma)S_{s-d} + (\sigma_f/\sigma)S_f, \quad (2)$$

где σ_{s-d}/σ , σ_f/σ — парциальные электропроводности s - и d -зон (или $s-d$ -зоны с учетом их возможной гибридизации) и f -резонанса соответственно, S_{s-d} — термоэдс, обусловленная носителями $s-d$ -зоны. При нормальных условиях, когда уровень химического потенциала μ проходит через f -резонанс, величину термоэдс определяет второе слагаемое в формуле (2). Под действием всестороннего сжатия в TmSe происходит постепенное опустошение f -состояний и переход электронов в $s-d$ -зону. В конечном счете второе слагаемое в (2) становится пренебрежимо малым по сравнению с первым, и термоэдс начинает полностью определяться параметрами носителей $s-d$ -зоны, плотность электронных состояний которой относительно слабо зависит от давления. Отсюда следует вывод, что трехвалентное состояние катионов в TmSe при $T = 300$ К достигается при давлениях $P \leq 19$ GPa. Однако эта оценка барической границы устойчивости состояния ПВ ионов тулия находится в противоречии с выводами авторов работ [4,9], полагающих, что указанное состояние существует только до 3–4 GPa. Более осторожное предположение было высказано в работе [5]: граница устойчивости состояния ПВ ионов Tm превосходит 10 GPa. В качестве критерия давления перехода ионов тулия в состояние целочисленной валентности в [4,5,9] рассматривалось равенство термоэдс TmSe и TmS, в котором Tm исходно находится в трехвалентном состоянии. Однако такой критерий вряд ли правомерно брать за основу, поскольку известно, что TmS представляет собой концентрированную Кондо-систему, в которой зонные электроны группируются вокруг ионов Tm, экранируя их магнитный момент [5]. Под действием всестороннего сжатия такие „квазилокализованные“ состояния должны расширяться в зону, в результате чего TmS будет постепенно переходить в обычное металлическое состояние. Иллюстрацией отмеченного может служить барическая зависимость термоэдс сульфида тулия до 23 GPa, приведенная на рис. 2. Из кривой $S(P)$ TmS видно, что термоэдс, достаточно заметно уменьшающаяся под давлением до $P \approx 20$ GPa, при более высоких давлениях перестает меняться. По-видимому, именно при этом давлении (и выше) моносудфид тулия можно считать нормальным металлом. Еще более убедительным доказательством могло бы послужить сравнение в широком диапазоне давлений барических зависимостей термоэдс TmS и LaS или LaSe.

Таким образом, из результатов настоящей работы следует, что в TmSe состояние ПВ ионов тулия существует в области давлений $P \leq 19$ GPa.

Авторы выражают благодарность Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного и фазового анализа образцов.

Список литературы

- [1] B. Batlogg, H.R. Ott, E. Kaldis, W. Thöni, P. Wachter. Phys. Rev. B **19**, 247 (1979).
- [2] M. Ribault, J. Flouquet, P. Haen, F. Lapiere, J.M. Mignot, F. Holtzberg. Phys. Rev. Lett. **45**, 1295 (1980).
- [3] В.П. Горшунов, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор, А.А. Волков, М. Дрессель, М. Думм, Т. Матсумура. ЖЭТФ **128**, 1047 (2005).
- [4] M. Ohashi, N. Takeshita, H. Mitamura, T. Matsumura, T. Suzuki, T. Goto, H. Ishimoto, N. Mori. Physica B **259–261**, 326 (1999).
- [5] J. Derr, G. Kneel, B. Sake, M.-A. Méasson, J. Flouquet. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 2089 (2006).
- [6] А.А. Аверкин, В.Н. Богомолов. ПТЭ **3**, 224 (1972).
- [7] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Manakov. J. Phys. Chem. Solids **71**, 1168 (2010).
- [8] А.В. Голубков, В.М. Сергеева. В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников (Химия и технология). Препринт УНЦ ИФМ. Свердловск (1977). С. 28.
- [9] D. Jaccard, F. Haenssler, J. Sierro. Helv. Phys. Acta **53**, 590 (1980).
- [10] V.A. Sidorov, N.N. Stepanov, L.G. Khvostantsev, O.B. Tsiok, A.V. Golubkov, V.S. Oskotskii, I.A. Smirnov. Semicond. Sci. Technol. **4**, 286 (1989).
- [11] В.В. Щенников, Н.Н. Степанов, И.А. Смирнов, А.В. Голубков. ФТТ **30**, 3105 (1988).
- [12] В.В. Щенников, Н.Н. Степанов. ФТТ **34**, 3612 (1992).
- [13] А.О. Сабуров, Н.Н. Степанов, А.П. Швецов. ФТТ **32**, 2497 (1990).
- [14] V. Vijayakumar, S.N. Vaidya, E.V. Sampathkumaran, R. Vijayaraghavan. Solid State Commun. **46**, 549 (1983).