

Исследование термоэдс монокристаллов лантана при всестороннем сжатии до 22 GPa

© Н.Н. Степанов,¹ Н.В. Морозова,² А.Е. Карькин,² И.В. Коробейников,² А.В. Голубков,¹ В.В. Каминский¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия
e-mail: stnick@hotmail.ru

(Поступило в Редакцию 24 июня 2014 г.)

Показано, что в качестве реперных материалов для определения областей устойчивости состояния с переменной валентностью у редкоземельных элементов в различных соединениях при исследованиях под давлением могут служить монокристаллы лантана (LaS, LaSe, LaTe), ионы металла которых находятся в трехвалентном состоянии, по крайней мере, до давлений 22 GPa. Термоэдс этих материалов во всем исследованном барическом диапазоне не превышает величин $+1-4 \mu\text{V/K}$.

При исследовании фазовых переходов различных соединений в состояние с переменной валентностью элементов [1] необходимо иметь критерий для определения момента такого перехода. При изучении подобных переходов под действием давления применяется метод измерения термоэдс. В этом случае критериями наличия перехода являются величина и поведение термоэдс. При этом надо иметь достаточно определенные и слабо меняющиеся (так называемые реперные) значения этого кинетического коэффициента в том или ином валентном состоянии элементов. Для соединений редкоземельных элементов, в которых состояние с переменной валентностью последних является достаточно обычным, таким реперным материалом является LaS [2]. В настоящей работе исследована возможность применения в качестве реперных материалов других монокристаллов лантана: LaSe и LaTe. С этой целью было проведено изучение барических зависимостей термоэдс монокристаллов монокристаллов лантана (LnS, LaSe и LnTe) до 22 GPa.

Монокристаллы лантана были получены методом направленной кристаллизации из расплава [3]. Постоянные решетки (a) и характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллов (L) LaX составляли: $a_{\text{LaS}} = 0.5861(1) \text{ nm}$, $L_{\text{LaS}} \approx 200 \text{ nm}$; $a_{\text{LaSe}} = 0.6063(3) \text{ nm}$, $L_{\text{LaSe}} \approx 160 \text{ nm}$; $a_{\text{LaTe}} = 0.6445(5) \text{ nm}$, $L_{\text{LaTe}} \approx 150 \text{ nm}$.

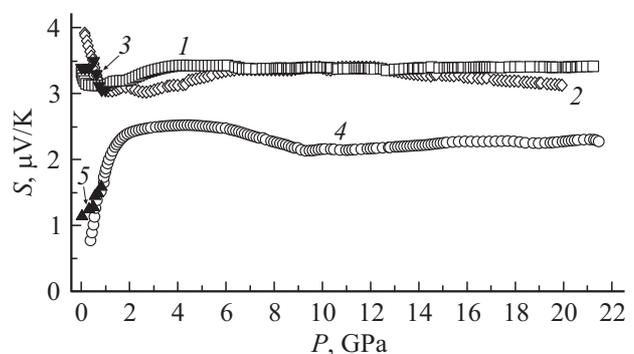
Измерения термоэдс проводились в аппарате высокого давления с алмазными наковальнями. Средой, передающей давление на образец, служил литографский камень (разновидность кальцита). На начальном участке исследованного диапазона давлений (до 1 GPa) для контроля величин термоэдс LaSe и LaTe последняя измерялась также в условиях гидростатики в жидкости ПЭС-5. Более подробно методика измерений описана в [4]. Барические зависимости термоэдс LaS в области гидростатических давлений до 8 GPa и квазигидростатических до 12 GPa были получены ранее в [2].

Графики зависимости термоэдс монокристаллов монокристаллов лантана от давления приведены на рисунке.

При всестороннем сжатии до 22 GPa термоэдс LaS имеет величину $\approx +3.3 \mu\text{V/K}$ и практически не меняется под давлением.

Поведение термоэдс от давления LaSe несколько отличается от такового, характерного для LaS. Во-первых, наблюдается немонокотное поведение термоэдс с ростом давления: с минимумом на уровне 1.0–1.2 GPa и максимумом при $\approx 12 \text{ GPa}$. Во-вторых, при давлениях, превышающих 12 GPa, термоэдс LaSe начинает монотонно уменьшаться. Фазовый переход $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$, ожидаемый при $P \approx 19 \text{ GPa}$ [5], методом термоэдс не обнаруживается. Величина S во всем исследованном барическом диапазоне $P < 20 \text{ GPa}$ не превышает $+4 \mu\text{V/K}$.

Термоэдс монокристаллов лантана при нормальных условиях составляет $\approx +1-2 \mu\text{V/K}$ [7] (в нашем случае $\approx +1 \mu\text{V/K}$). Под действием всестороннего сжатия наблюдается рост $S(P)$ до максимального значения $\approx +2.2-2.5 \mu\text{V/K}$ при 5–6 GPa в зависимости от инди-



Барические зависимости термоэдс монокристаллов LaS, LaSe и LaTe: 1 — LaS, 2 — LaSe, 3 — LaSe в условиях гидростатического сжатия, 4 — LaTe, 5 — LaTe в условиях гидростатического сжатия.

видуальных характеристик образца и далее термоэдс с ростом давления начинает убывать. При $P \approx 9.5\text{--}11$ GPa на кривых $S(P)$ обнаруживается минимум, который можно связать с проходящим в LaTe структурным фазовым переходом $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ [5]. По-видимому, плотность энергетических состояний на уровне химического потенциала по обе стороны фазового перехода практически не меняется и поэтому зависимость $S(P)$ LaTe не испытывает скачков. С ростом давления выше 14 GPa и вплоть до 22 GPa термоэдс стабилизируется на уровне $\approx +2 \mu\text{V/K}$.

На основании представленных в настоящей работе экспериментальных данных можно прийти к заключению, что в монохалькогенидах лантана последний находится в трехвалентном состоянии, по крайней мере, до давлений 22 GPa, а сами они могут служить реперными материалами для определения границ состояния переменной валентности в других редкоземельных соединениях. Величина термоэдс в этих соединениях составляет $+1\text{--}4 \mu\text{V/K}$ и она слабо зависит от давления во всем исследованном барическом диапазоне.

Авторы выражают благодарность Н.В. Шаренковой за проведение паспортизации исследованных образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Поток“ № 01201463334 при поддержке РФФИ (проект № 14-02-31142 мол_а).

Список литературы

- [1] Хомский Д.И. // УФН. 1979. Т. 129. С. 443.
- [2] Сидоров В.А., Смирнов И.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Голубков А.В. // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 3232.
- [3] Голубков А.В., Жукова Т.Б., Сергеева В.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. С. 77.
- [4] Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Derevskov A.Y., Shchennikov V.V. // J. Phys. Chem. Sol. 2006. Vol. 67. P. 2203.
- [5] Vaitheeswaran G., Kanchna V., Heathman S., Idiri M., Le Bihan T., Svane A., Delin A., Johansson B. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 184 108.
- [6] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. С. 304.