

Влияние высокого давления на термоэдс галлия

А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Вержагина РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 4 апреля 2008 г.

Проведены измерения абсолютной термоэдс и относительного электросопротивления галлия при комнатной температуре при увеличении давления до 7 ГПа. Все фазы галлия как исходная фаза сохраняют положительное значение величины термоэдс. При давлении 4 ГПа обнаружен фазовый переход.

PACS: 62.50.+p, 64.70.Kb, 72.15.Jf

К классу простых металлов с непростым поведением при высоких давлениях [1] с полным правом можно отнести галлий. Простой металл теоретически должен обладать таким электронным свойством как термоэдс с отрицательным знаком и в условиях высокого давления должен становиться “хорошим” металлом.

Галлий, в отличие от “нормальных” металлов, обладает термоэдс с положительным знаком, как благородные металлы (медь, серебро, золото) [2] и щелочные металлы: литий при обычных условиях и под давлением [3] и цезий под давлением [4].

Значительное число работ посвящено, в основном, фазовым превращениям и определению кристаллических структур галлия под давлением (ссылки в [5–8]). Обнаружена сложная последовательность фазовых превращений галлия при увеличении и уменьшении давления [6, 7]. Последовательность фазовых превращений, структура фаз высокого давления галлия при давлении до 10 ГПа окончательно не установлены и фазовая P – T -диаграмма не построена. Образующиеся под давлением кристаллические структуры обладают низкой симметрией. В работе [6] более просто представлены результаты по фазовым превращениям галлия под давлением. Определено, что после кристаллизации жидкой фазы сосуществуют две фазы при давлениях до 15 ГПа. Определение кристаллических структур затруднено из-за “текстуры” образующихся фаз под давлением [6, 7]. В работах [5–7] одним и тем же фазам высокого давления присвоены разные символы. В данной работе используются символы фаз высокого давления галлия в соответствии с [5, 7].

Наша работа посвящена изучению качественного поведения термоэдс галлия под давлением до 7 ГПа и установлению взаимосвязи между термоэдс и фазами высокого давления. По сравнению с проводимостью термоэдс металла как явление переноса более чувствительна к структуре металла и к воздействию

на металл внешних воздействий. Галлий при нормальных условиях имеет положительную термоэдс (1.5–2 мкВ/град). Экспериментальные результаты о качественном поведении и о знаке термоэдс галлия при его фазовых превращениях под давлением могут представить интерес для теоретических моделей об электронном состоянии металлов, обладающих термоэдс с положительным знаком [1, 9].

1. Методика эксперимента. Для измерений термоэдс и электросопротивления галлия использовался аппарат высокого давления типа “Тороид” [10]. Давление создавалось в ампуле, изготовленной из тефлона, с объемом 1 см³. Условия проведения экспериментов, методика измерений термоэдс, электросопротивления и давления, в основном, аналогичны тем, что применялись в работах [3, 4].

Схема сборки для измерений термоэдс галлия показана на рис.1. Образцы галлия изготавливались

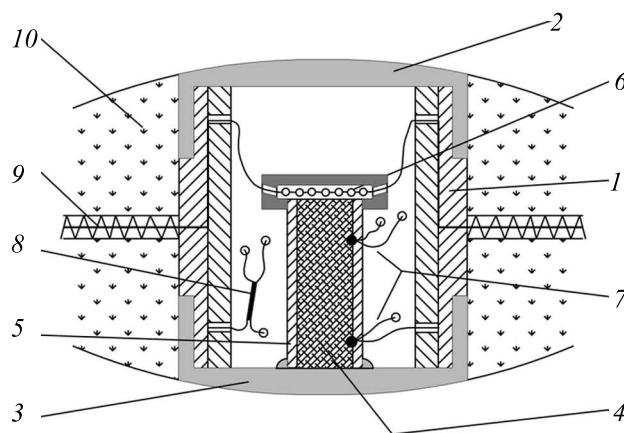


Рис.1. Ячейка высокого давления для измерения термоэдс в галлии: 1 – тефлоновая ампула, 2 – верхняя медная крышка, 3 – медная крышка-термостат, 4 – образец, 5 – цилиндрическая оболочка образца, 6 – нагреватель, 7 – термопары, 8 – датчик давления (висмут), 9 – электроводы в ампулу, 10 – катлинит

из галлия чистотой 99.99%, который был объектом ультразвуковых исследований [11]. Полихлорвиниловый цилиндр (позиция 5), с внутренним диаметром 1.5 мм и высотой 6–7 мм, с подготовленными электропроводами и контактами 7 заполнялся слегка подплавленным галлием 4 и приклеивался эпоксидным клеем к нижней крышке 3 ампулы высокого давления. Затем сверху надевался нагреватель 6.

В качестве среды, передающей давление, использовалась полиэтиленсилоксановая жидкость (ПЭС). После экспериментов под давлением образец, претерпевший процессы плавления и кристаллизации, практически сохранял свою цилиндрическую форму.

Сборка для измерений электросопротивления галлия четырехточечным методом под давлением отличается от показанной на рис.1 только тем, что отсутствует нагреватель 6 и вместо двух термодпар 7 имеются четыре точечных контакта с образцом (два токовых расположены на торцах цилиндра).

Давление в экспериментах определялось по нагрузочной кривой, предварительно построенной с помощью манганинового датчика давления, и реперным точкам, определяемым в каждом эксперименте по висмутовому датчику 8.

2. Результаты эксперимента. В соответствии с P – T -диаграммами галлия [5, 12, 13] (рис.2) при увеличении давления при комнатной температуре

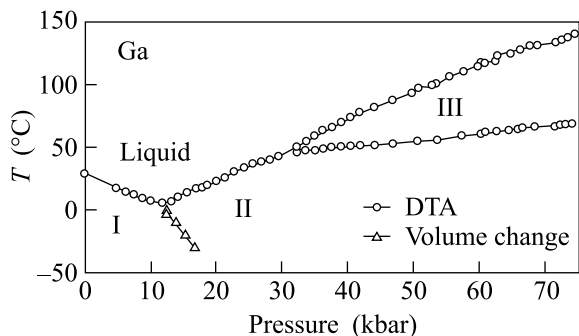


Рис.2. Фазовая P – T -диаграмма по данным работы [13]

исходная фаза GaI переходит в жидкую фазу при 0.5 ГПа, жидкая фаза при давлении 2 ГПа кристаллизуется в твердую фазу GaII [6, 7]. В области стабильности фазы II образуется и существует до 15 ГПа [6] метастабильная фаза GaIII [6, 7]. В литературе нет данных о начале образования метастабильной фазы GaIII.

На рис.3 представлено качественное поведение термоэдс галлия при увеличении давления до 7 ГПа. Поведение термоэдс галлия под давлением связано с фазовыми превращениями галлия под давлением.

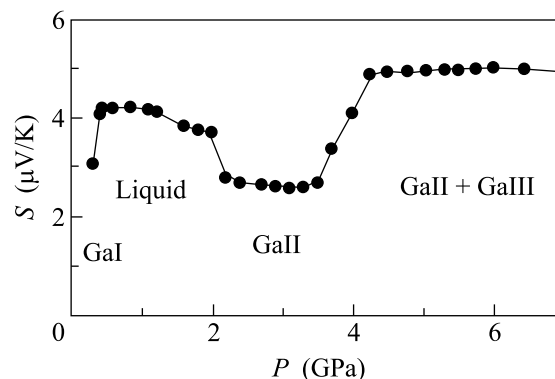


Рис.3. Зависимость термоэдс галлия от давления

Положительная величина термоэдс исходной фазы галлия растет с давлением до значения около +4 мкВ/град. При образовании жидкой фазы (0.5 ГПа) величина термоэдс не испытывает резких изменений. Термоэдс жидкой фазы галлия незначительно уменьшается с ростом давления. При кристаллизации жидкой фазы галлия и образовании твердой фазы GaII (2.0 ГПа) величина термоэдс резко падает до значения +2.5 мкВ/град. В области существования твердой фазы GaII под давлением до 3.5 ГПа термоэдс не зависит от давления. При давлении от 3.5 до 4 ГПа происходит резкий рост величины термоэдс от 2.5 до 5 мкВ/град. При дальнейшем увеличении давления до 7 ГПа термоэдс не зависит от давления.

Изменение состояния галлия в области давления около 4 ГПа не отмечалось в других работах. Для подтверждения резкого изменения в поведении термоэдс галлия в области 4 ГПа были проведены измерения электросопротивления галлия под давлением до 7 ГПа. Электросопротивление образца измерялось четырехточечным методом. Электросопротивление исходной фазы образца галлия (рис.4) испытывает рез-

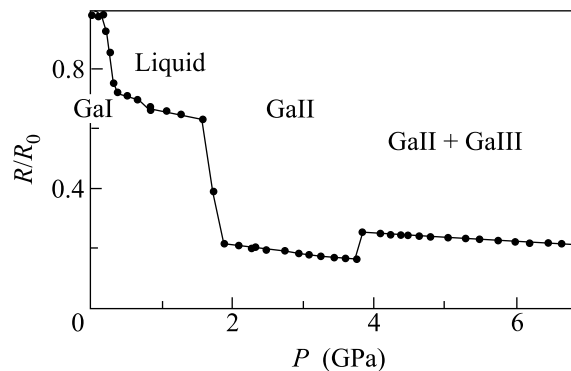


Рис.4. Зависимость электросопротивления галлия от давления

кое падение с давлением вплоть до образования жидкой фазы, незначительно изменяется в области существования жидкой фазы галлия. Кристаллизация жидкой фазы и образование твердой фазы GaII сопровождается резким падением сопротивления образца при давлении 1.75–2.0 ГПа. При давлении от 2 до 3.75 ГПа сопротивление образца галлия практически не изменяется по величине. При давлении 3.75 ГПа сопротивление образца испытывает отчетливый скачок вверх, подтверждая тем самым резкий рост термоэдс галлия при этом давлении.

При увеличении давления от 4 до 7 ГПа электросопротивление образца галлия, как и термоэдс галлия, не испытывает видимых изменений.

3. Обсуждение. Исходная фаза GaI обладает термоэдс с положительным знаком при нормальных условиях. Возможно, электронные свойства галлия [14] обуславливают положительный знак термоэдс галлия при нормальных условиях. Рост величины термоэдс до +4 мкВ/град с увеличением давления до 0.5 ГПа может быть связан с увеличением вклада ковалентных связей [11].

Несомненный интерес представляет большая величина термоэдс с положительным знаком жидкой фазы галлия (4 мкВ/град) и незначительное изменение термоэдс в области существования жидкой фазы галлия под давлением от 0.5 до 2 ГПа.

Резкое уменьшение величины термоэдс галлия при кристаллизации жидкой фазы связан с тем, что термоэдс фазы высокого давления GaII имеет меньшую величину (2.5 мкВ/град). Термоэдс фазы GaII сохраняет свою величину при давлении от 2 до 4 ГПа.

Небольшая величина термоэдс (2.5 мкВ/град) фазы высокого давления GaII может соответствовать металлическому состоянию [11] галлия.

Рост величины термоэдс и скачок электросопротивления при давлении 4 ГПа связан с образованием метастабильной фазы GaIII [5, 7], сосуществующей со стабильной фазой GaII под давлением до 15 ГПа [6]. Следовательно, при давлении выше 4 ГПа величина термоэдс (5 мкВ/град) соответствует термоэдс смеси фаз высокого давления GaII и GaIII и не зависит от давления. Тогда разница в 2.5 мкВ/град между термоэдс смеси фаз и термоэдс фазы GaII (2.5 мкВ/град) может быть отнесена к термоэдс фазы GaIII.

Нужно отметить, что термоэдс галлия во всех его состояниях под давлением до 7 ГПа имеет положительный знак. Таким образом, галлий по электронным свойствам стоит в одном ряду с щелочными металлами литием и цезием [3, 4] и с благородными металлами. Термоэдс галлия сохраняет, как и термоэдс благородных металлов [2, 15], положительный знак в жидком состоянии. Величина термоэдс меди в жидком состоянии равна +13 мкВ/град.

Данная работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 08-02-00241-а. Авторы благодарны чл.-кор. РАН Е.Г. Максимуму за обсуждение полученных результатов, авторам работы [11] – за предоставление образцов, О.Б. Циоку и Ф.С. Елькину – за помощь в проведении экспериментов.

1. Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, Е. В. Фортон, УФН **175**, 793 (2005).
2. Frank J. Blatt, Peter A. Schroeder, and Carl L. Foiles et al., *Thermoelectric power of metals*, Plenum Press, New York and London, 1976.
3. А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Л. Громницкая и др., ЖЭТФ **120**, 445 (2001).
4. А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Г. Максимов, Письма в ЖЭТФ **84**, 165 (2006).
5. L. Bosio, J. Chem. Phys. **68**, 1221 (1978).
6. Olaf Schulte and B. Holzapfel, Phys. Rev. B **55**, 8122 (1997).
7. O. Degtyareva, M. I. McMahon, D. R. Allan, and R. J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. **93**, 205502 (2004).
8. L. Gomez and A. D. Cicco, Phys. Rev. B **65**, 14114 (2001).
9. R. L. Sternheimer, Phys. Rev. **78**, 235 (1950).
10. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, High Temp.-High Press. **9**, 637 (1977).
11. E. L. Gromnitskaya, O. F. Yagafarov, O. V. Stalgorova et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 165503 (2007).
12. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **48**, 893 (1935).
13. A. Jayaraman, W. Klement, R. C. Newton, and G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids **24**, 7 (1963).
14. A. P. Cracknell and K. C. Wong, *The Fermi surface*, Clarendon press, Oxford, 1973.
15. М. Е. Дриц и др., *Свойства элементов*, т. 1, 2-е изд., справочник, М.: Наука, 1997.