

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КОРРЕЛЯЦИОННУЮ ЩЕЛЬ В СОЕДИНЕНИИ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ $\text{SmV}_6$

*И.В.Берман, Н.Б.Брандт, В.В.Моцалков, С.Н.Пашкевич,  
В.И.Сидоров, Е.С.Коновалова, Ю.Б.Падерно*

Обнаружено, что у  $\text{SmV}_6$  корреляционная щель  $E_g$ , составляющая при нормальном давлении  $\sim 4$  мэВ, под действием давления  $p$  убывает и при  $p \approx 55$  кбар обращается в нуль. В диапазоне давлений  $p > 60$  кбар  $\text{SmV}_6$  обладает металлическим температурным ходом сопротивления  $R(T)$ , что указывает на переход самария в  $\text{SmV}_6$  под давлением от состояния с промежуточной валентностью  $\nu$  ( $\nu(\text{Sm}) = 2,6$  при  $p = 0$ ) к целочисленной валентности  $\nu = 3$  при  $p > 60$  кбар.

1. Гексаборид самария представляет собой соединение с переменной валентностью (СПВ)  $\text{Sm}^{1+}$  с уровнем Ферми  $\epsilon_F$ , пересекающим очень узкую  $4f$ -зону с плотностью состояний  $g(\epsilon)$ , примерно в 100 раз превышающей плотность состояний в широких зонах нормальных металлов. При  $p=0$  валентность  $\nu$  самария в  $\text{SmB}_6$  составляет 2,66<sup>2</sup>. Поэтому, учитывая, что соединения типа  $\text{R}^{2+}\text{B}_6$  ( $\text{R}$  – ион редкоземельного элемента) являются полупроводниками<sup>2</sup>, а  $\text{R}^{3+}\text{B}_6$  – аналогами родновалентных металлов<sup>2</sup>, можно было бы ожидать, что и  $\text{SmB}_6$  должен быть металлом с  $g(\epsilon_F) \neq 0$ . Однако, в действительности,  $\text{SmB}_6$  представляет собой полупроводник, в котором величина щели  $E_g$  составляет (2 – 4 мэВ, т.е. вблизи  $\epsilon_F$  на фоне относительно большой плотности состояний  $g(\epsilon)$  имеется чрезвычайно узкая и глубокая щель (см. вставку *a* на рис.1).

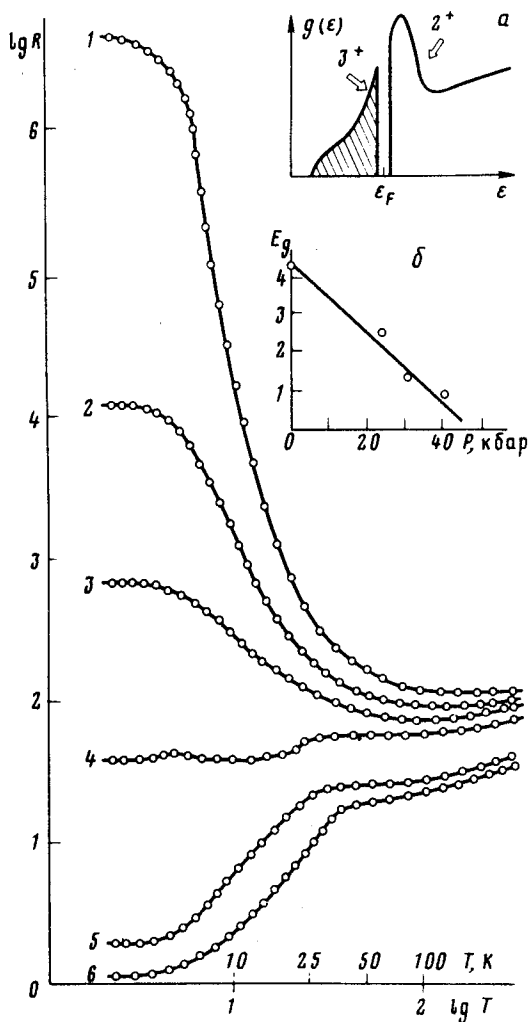


Рис.1. Температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  у  $\text{SmB}_6$  при различных давлениях в кбар. 1 – 0, 2 – 24, 3 – 40, 4 – 57, 5 – 70, 6 – 108. На вставке приведены: ход плотности состояний  $g(\epsilon)$  (*a*) и зависимость величины щели  $E_g$  от давления  $p$  (*b*)

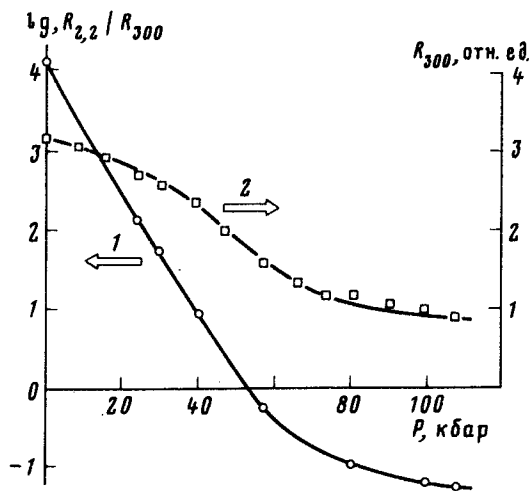


Рис.2. Барические зависимости приведенного сопротивления при низких температурах (1) и сопротивления при  $T = 300$  К (2)

Природа возникновения этой щели к настоящему времени окончательно еще не выяснена – имеются теории, связывающие наличие щели с вигнеровской кристаллизацией<sup>2</sup>, а также модели<sup>3</sup>, рассматривающие межэлектронные корреляции в СПВ, приводящие к появлению так называемой гибридационной щели.

Недавно в работах<sup>4,5</sup> было обнаружено, что слабый полупроводниковый ход  $R(T)$  у „золотой“ фазы  $\text{SmS}$  подавляется при  $p \gtrsim 20$  кбар, что интерпретируется как переход под действием давления к трехвалентному состоянию  $\text{Sm}$  в  $\text{SmS}$ , сопровождающийся исчезновением корреляционной щели вблизи  $\epsilon_F$ . Однако существование щели у  $\text{SmS}$  в „золотой“ фазе в настоящее время надежно не установлено.

В отличие от SmS, наличие щели вблизи  $\epsilon_F$  у SmB<sub>6</sub> подтверждено различными методами<sup>6-8</sup> и не вызывает сомнений. В связи с этим представляю интерес исследовать влияние давления на температурные и полевые зависимости сопротивления  $R$  у монокристаллических образцов SmB<sub>6</sub>.

2. Измерения проводились при давлении до 110 кбар в магнитных полях до 50 кЭ в интервале температур 2 ÷ 300 К. Монокристаллы SmB<sub>6</sub> с  $T_{пл} \approx 2800$  К и отношением сопротивлений  $R(4,2 \text{ К})/R(300 \text{ К}) \approx 2 \cdot 10^4$  были выращены в Институте проблем материаловедения АН УССР (г. Киев).

3. Под действием давления отношение сопротивлений  $R(2,2 \text{ К})/R(300 \text{ К})$  уменьшается (см. рис.2, кривая 1). Одновременно убывает величина щели  $E_g$ , определяемая по наклону линейных участков зависимостей  $\lg R = f(1/T)$ . При  $p \approx 55$  кбар  $E_g$  обращается в нуль (см. вставку б на рис.1). При  $p > 55$  кбар зависимость  $R(T)$  становится металлической (кривые 4, 5, 6 на рис.1). Характерной особенностью кривых 4 – 6 является наличие отчетливо выраженного перегиба в области температур 4 ÷ 40 К. Выше этой области  $R$  слабо зависит от  $T$  по линейному закону. Отношение  $R(p=0)/R(p=108 \text{ кбар})$  при  $T = 300 \text{ К}$  составляет четыре и увеличивается до  $2,5 \cdot 10^6$  при понижении  $T$  до 2,2 К.

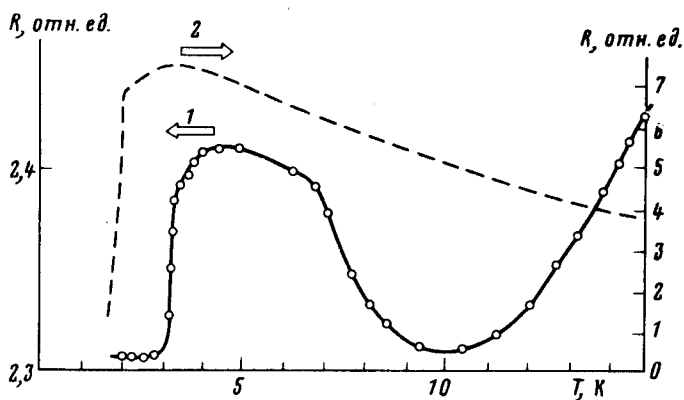


Рис.3. Температурные зависимости сопротивления у SmB<sub>6</sub> и у CeB<sub>6</sub> при  $p = 0$  (2)

Интересно отметить, что при  $p = 57$  кбар (кривая 4 на рис.1) уменьшение  $R$  с понижением температуры в интервале  $10 < T < 300 \text{ К}$  при подходе к 10 К сменяется на кондовский рост (см. кривая 1 на рис.3). Затем, при дальнейшем охлаждении, в интервале температур 3,5 – 3 К сопротивление скачкообразно уменьшается на 4%.

При давлениях до 40 кбар магнитосопротивление отрицательно:  $\Delta R(H)/R_0 = -4,7 \cdot 10^{-6} H^2$ , а в области давлений более 60 кбар – положительно:  $\Delta R(H)/R_0 = 6,8 \cdot 10^{-6} H^2$  ( $H$  – в килоэрстедах).

4. Изменение характера температурной зависимости  $R$  от  $T$  под давлением (рис.1) можно интерпретировать следующим образом. Поскольку при  $p = 0$  валентность Sm в SmB<sub>6</sub> составляет  $\nu = 2,66$ , то 4f-уровень заполнен менее, чем наполовину: заполненным состояниям соответствует  $\nu(\text{Sm}) = 2$  с магнитным моментом  $\mu = 0$ , незаполненным –  $\nu(\text{Sm}) = 3$  с  $\mu \neq 0$ . По аналогии с „золотой“ фазой SmS<sup>4,5</sup> и TmSe<sup>9</sup> можно предположить, что у SmB<sub>6</sub> 4f-уровень также смещается под давлением вверх относительно  $\epsilon_F$ . Тогда уменьшение  $E_g$  (вставка б, на рис.1) естественно связать, с одной стороны, с убыванием плотности  $g_{4f}(\epsilon_F)$  4f-состояний и, с другой стороны, с увеличением степени  $f-d$  гибридизации, поскольку у SmB<sub>6</sub> число электронов в  $d$ -зоне равно числу состояний Sm<sup>3+</sup> в 4f-зоне, которое увеличивается с ростом давления (вставка а на рис.1). Как убывание  $g_{4f}(\epsilon_F)$ , так и усиление гибридизации приводят к уменьшению межэлектронных корреляций, что должно обуславливать уменьшение  $E_g$ .

При  $p \gtrsim 60$  кбар вид кривых  $R(T)$  аналогичен зависимостям  $R$  от  $T$  для  $\text{CeAl}_2$  ( $T > 4$  К) <sup>10</sup> и  $\text{CeSn}_3$  <sup>11</sup>, у которых область перегиба связывается с расщеплением магнитных состояний  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллическом поле. С этой точки зрения металлический ход  $R(T)$  у  $\text{SmB}_6$  и смена знака магнитосопротивления при  $p \gtrsim 55$  кбар может соответствовать переходу к трехвалентному состоянию Sm в  $\text{SmB}_6$ , когда  $\text{SmB}_6$  оказывается аналогом одновалентного металла. Однако не исключена возможность того, что металлический ход сопротивления  $R(T)$  возникает еще в фазе с промежуточной валентностью, когда валентность Sm близка к трем, но еще не является целочисленной.

Заметим, что в отличие от СПВ с Ce и Eu, у которых состояния с большей валентностью РЗМ являются немагнитными (у  $\text{Ce}^{3+}$   $J = 5/2$ , у  $\text{Ce}^{4+}$   $J = 0$ ), у СПВ с Sm наоборот: у  $\text{Sm}^{2+}$   $J = 0$ , а у  $\text{Sm}^{3+}$   $J = 5/2$ . В результате этого увеличение валентности Sm в СПВ приводит не к уменьшению концентрации магнитных центров (как для Ce и Eu), а к ее увеличению.

Если принять, что при давлении 57 кбар валентность ионов Sm в  $\text{SmB}_6$  становится равной трем, а  $J = 5/2$ , то при этом давлении  $\text{SmB}_6$  — своеобразный аналог  $\text{CeB}_6$ , у которого ионы Ce трехвалентны и имеют  $J = 5/2$ .

В этом случае можно предположить, что скачок сопротивления у  $\text{SmB}_6$  при  $p = 57$  кбар и  $T = 3,4$  К (кривая 1 на рис.3) имеет ту же природу, что и у  $\text{CeB}_6$  при  $p = 0$  и  $T = 3,2$  К (кривая 2 на рис.3), т.е. является следствием перехода в антиферромагнитное состояние. Отсутствие аналогичного перехода у  $\text{SmB}_6$  в области больших давлений (кривые 5 и 6 на рис.1) объясняется, повидимому, уменьшением температуры перехода под давлением.

Таким образом,  $\text{SmB}_6$ , являющийся полупроводниковым СПВ с корреляционной щелью на  $\epsilon_F$ , также как SmS и TmSe, переходит при сжатии в металлическое состояние.

В заключение пользуемся случаем выразить искреннюю признательность Д.И.Хомскому за обсуждение результатов.

#### Литература

1. Kasuya T., Takegahara K., Aoki Y., Hanzawa K., Kasaya M., Kunii S., Fujita T., Sato N., Kimura H., Komatsubara T., Furuno T., Rosset-Mignod J. In Valence Fluct. in Solids, ed. by Falicov L.M. et al. North-Holland, 1981, p. 215.
2. Kasuya T., Kojima K., Kasaya M. Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, ed. by Parks R. N.-Y., 1977, p. 137.
3. Richard H. Martin, Allen J.W. Valence Fluct. in Solids, ed. by Falicov L.M. et al. North-Holland, 1981, p. 85.
4. Holtzberg F., Wittig J. Sol. St. Comm., 1981, 40, 315.
5. Lapierre F., Riboult M., Holtzberg F., Flouquet J. Sol. St. Comm., 1981, 40, 347.
6. Günterodt G., Thompson W.A., Holtzberg F., Fisk Z. Proc. Int. Conf. Valence Instabilities, Zurich, 1982, p.70.
7. Frankowski I., Wachter P. Proc. Int. Conf. Valence Instabilities, Zurich, 1982, p. 68.
8. Batlogg B., Schmidt P.H., Rowell J.M. In Valence Fluct. in Solids, ed. by Falicov L.M. North-Holland, 1981, p. 267.
9. Boppart H., Wachter P. Sol. St. Comm., 1981, 38, 75.
10. Bauer E., Gratz E., Mikovits W., Sassik H., Kirhmayr H. J. Magn. and Magn. Mat., 1982, 29, 192.
11. Maury A., Freitag R., Crow J.E., Mihalisin T.M. AlyI. Abou-Aly, Phys. Lett., 1982, 29A, №8, 411.