

Термоэлектрические исследования фазовых превращений в церии при сверхвысоком давлении от 0 до 20 ГПа

С. В. Овсянников, В. В. Щенников¹⁾, Б. Н. Гощицкий

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 29 декабря 2004 г.

После переработки 12 января 2005 г.

Измерены барические зависимости термоэдс S образцов Се в интервале давлений P от 0 до 20 ГПа в камере из синтетических алмазов. Установлена немонотонная зависимость S от P как в области фазовых превращений из ГЦК фазы (γ) в модифицированную ГЦК (α), затем в объемно-центрированную моноклинную (α'') и тетрагональную (ε) фазы при давлениях ~ 1 , ~ 5 –6 и ~ 12 –15 ГПа, соответственно, так и в области стабильности этих фаз. Положительный знак термоэдс сохраняется у всех фаз высокого давления Се. Установленная зависимость $S(P)$ сопоставляется с опубликованными результатами расчетов электронной структуры различных фаз церия. На примере церия показано преимущество метода термоэлектрических исследований для изучения фазовых превращений и электронной структуры фаз высокого давления.

PACS: 05.70.Fh, 62.50.+p, 72.20.Pa, 81.40.Vw

В редкоземельных металлах прослеживается явная закономерность формирования кристаллических структур либо как функции атомного номера в ряду лантанидов, либо как функции давления [1–5]. Церий – первый металл в серии лантанидов, имеющий заметное заполнение f -оболочки. Изменение электронной структуры церия при фазовых превращениях под давлением и, в частности, поведение f -зоны представляют большой интерес для понимания общих закономерностей формирования электронной структуры лантанидов и типов реализующихся в них кристаллических решеток при нормальных и повышенных давлениях. Поэтому, несмотря на большое количество уже выполненных работ, посвященных изучению фазовых превращений в церии при высоком давлении различными методами [1–16], продолжается его интенсивное теоретическое и экспериментальное исследование [4, 13, 14].

В обычных условиях Се кристаллизуется в ГЦК решетке ($Fm\bar{3}m$) [3–5]. Одним из наиболее интересных и до сих пор не до конца понятым явлением является изоструктурный $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии при комнатной температуре и $P \approx 0.8$ ГПа, сопровождаемый значительными объемными изменениями (16–17%) [1–5]. Переход установлен по скачку объема и электросопротивления, по изменению параметра решетки и модуля упругости [1–15]. При более высоких давлениях (5–7 ГПа) происходят последующие фазовые превращения в объемно-

центрированную моноклинную α'' -фазу ($C2/m$) или фазу α -урана, являющиеся искаженными вариантами ГЦК решетки, а затем (при 12–17 ГПа) – в объемно-центрированную тетрагональную ε -фазу ($I4/mmm$) [3–5].

В исходной ГЦК структуре церий имеет электронную конфигурацию $4f^15d^16s^2$. Модели, основанные только на учете зарядовой или спиновой неустойчивости, не могут объяснить изоструктурный $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии [4, 9, 13]. В первом случае $4f^1$ -электрон в исходной фазе локализован, а в новой фазе – делокализован и принимает участие в образовании связей. Во второй модели $4f^1$ -электрон предполагается локализованным в обеих фазах, а фазовый переход происходит за счет спиновой флуктуационной энергии [4, 9, 13]. Действительно, в γ -Се, в отличие от α -фазы, обнаружен антиферромагнетизм, что согласуется с релятивистскими зонными расчетами, которые показали расщепление f -зоны в исходной фазе церия на две узкие полосы с различной поляризацией спина [15]. Результаты недавних синхротронных и нейтронных исследований показали, что изоструктурный переход в церии при 0.8 ГПа обусловлен значительными изменениями не только в электронной и магнитной, но также и в фононной подсистемах [4].

Различные методы исследований фазовых превращений регистрируют изменения, происходящее в той или иной (электронной, фононной или магнитной) подсистеме. В церии сильные изменения первых двух подсистем происходят еще до изоструктурно-

¹⁾e-mail: vladimir.v@imp.uran.ru

го фазового перехода [1–4, 11, 13]. Так, согласно данным сжимаемости [1], а также нейтроннографических и ультразвуковых исследований [11, 13], в церии объемный модуль упругости до фазового перехода уменьшается с давлением примерно вдвое, что коррелирует с наблюдаемым смягчением продольных фононных мод. Примерно вдвое увеличивается и величина термоэдс [8], характеризующая структуру электронных зон. Столь же значительное по величине изменение электросопротивления церия (падение в ~ 2 раза) происходит только при фазовом переходе $\gamma \rightarrow \alpha$, а в интервале давлений от 0 до 0.8 ГПа, где сильно изменяются и модуль упругости, и термоэдс, электросопротивление растет лишь на $\sim 5\%$ [2, 4, 6–8], то есть слабо отражает поведение электронной и кристаллической структур под давлением.

В работах [17–19] был развит метод исследований фазовых превращений в полупроводниках при высоком давлении до 30 ГПа, который оказался весьма эффективным также и при регистрации изменений в электронной подсистеме металлических фаз, в проводимость которых дают вклад носители заряда нескольких зон (например, электроны и дырки) [18, 19]. В настоящей работе этим методом в интервале давлений от 0 до 20 ГПа исследованы фазовые превращения в церии, где в проводимости, действительно, могут участвовать f -, d - и s -электроны [14]. Термоэлектрические измерения в широком интервале давлений, где реализуется несколько структурных модификаций, позволяют сопоставить между собой величины и барические коэффициенты S в каждой фазе и получить качественную информацию об изменении электронной структуры, что и являлось целью настоящей работы.

Для исследований был взят церий марки “Э0”. Структурную аттестацию материала проводили на атомном реакторе ИВВ-2М нейтроннографическим методом на длине волны $\lambda = 1.532 \text{ \AA}$ [см., например, 20]. Полученные дифракционные спектры соответствовали ГЦК структуре с параметром решетки $a = 1.1534 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ [15].

Зависимости термоэдс $S(P)$ и электросопротивления $R(P)$ микрообразцов ($\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.05 \text{ мм}$) измеряли в камерах высокого давления из проводящих синтетических алмазов [17–19]. Альтернативные методы исследований термоэдс в камере со сжимаемой капсулой [21], а также в прозрачных алмазных наковальнях с имплантированными контактами [22] пока ограничены диапазоном гидростатических давлений до 12 ГПа. Давление в сжимаемой прокладке из литографического камня определяли с помощью градуированных зависимостей, построенных по регистрации

фазовых превращений в реперных веществах ZnSe, CdTe и т.д. с погрешностью $\sim 10\%$ [17–19]. Для создания градиента температур одну наковальню нагревали. С помощью термопар измеряли температуры в фиксированных точках наковален [17–19]. Методика измерений $S(P)$ и $R(P)$ соответствовала работам [17–19]. Измерения проводили с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать значения давления, разности температур, термоэлектрического сигнала, сжатие образца и другие параметры эксперимента [18, 19]. Погрешности определения $S(P)$ и $R(P)$ не превышали 20 и 5%, соответственно. Изменение размеров образца при сжатии не учитывали. Точность определения термоэдс контролировалась по измерениям свинца марки “ОСЧ”, термоэдс которого близка к нулю, $S \approx 1.27 \text{ мкВ/К}$ [23, 24].

Зависимость термоэдс от давления исследованных образцов Се имеет ярко выраженный немонотонный характер (рис.1), отражающий происходящие изменения в электронной структуре. В исходной γ -

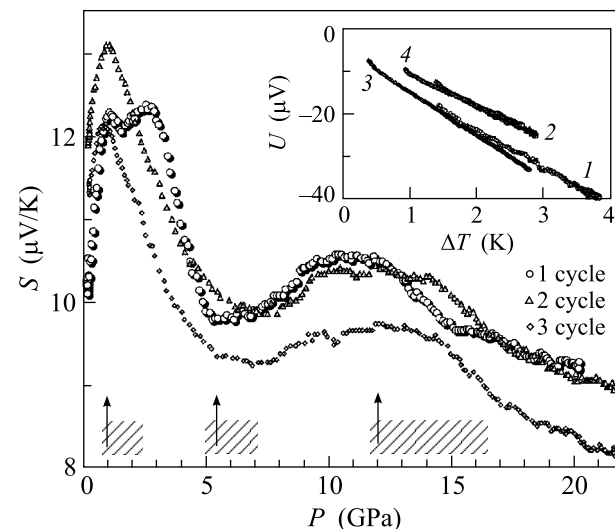


Рис.1. Зависимости термоэдс S образца (№ 3) Се от давления P при $T = 293 \text{ К}$ для трех последовательных циклов повышения давления. Стрелками показаны структурные фазовые переходы, а заштрихованные области – диапазоны давлений, где завершаются эти переходы, установленные в работах других авторов [1–15]. На вставке: зависимости термоэлектрического сигнала на образцах Се как функция разности температур: 1 и 3 получены в начале (при $P \approx 0 \text{ ГПа}$), а 2 и 4 – в конце (при $P \approx 20.1$ и 21.6 ГПа) первого и второго циклов, соответственно

фазе величина S возрастала с ростом P в ~ 1.3 – 2 раза (рис.1). Полученные данные согласуются с результатами измерений при гидростатическом давлении

до 9 ГПа [8]. Зависимость $S(P)$ коррелирует с поведением электросопротивления $R(P)$ церия [1, 2, 4–8], но величина термоэдс при фазовых превращениях меняется значительно сильнее (рис.1, 2 и [8]). Следует отметить, что в большинстве работ, где проводили измерения электросопротивления Се, образцы подвергали предварительной деформации [1, 2, 4]. В области давлений ~ 1 –2 и 5–6 ГПа, где, по данным [3–5], происходят структурные фазовые переходы, величина термоэдс резко уменьшается (при первом переходе) или возрастает (при втором переходе) (рис.1 и [8]). Переход при $P \geq 6$ ГПа предположительно происходит в моноклинную объемно-центрированную фазу α'' [3, 4, 25]. В работе [4] в рамках теоретико-группового подхода феноменологически рассмотрено влияние упругих напряжений на сдвиг границ стабильности фаз и показано, что при повышенных температурах в образце без упругих внутренних напряжений энергетически выгоднее переход в фазу типа α -урана, тогда как при “холодном” сжатии образца (что соответствует нашему случаю) идет переход в моноклинную объемно-центрированную фазу, что подтверждается экспериментами [4, 25]. Выше 12 ГПа меняется знак dS/dP – величина термоэдс начинает падать с давлением, а при $P \geq 15$ ГПа, где зависимость $R(P)$ также имеет излом (рис.2), S ста-

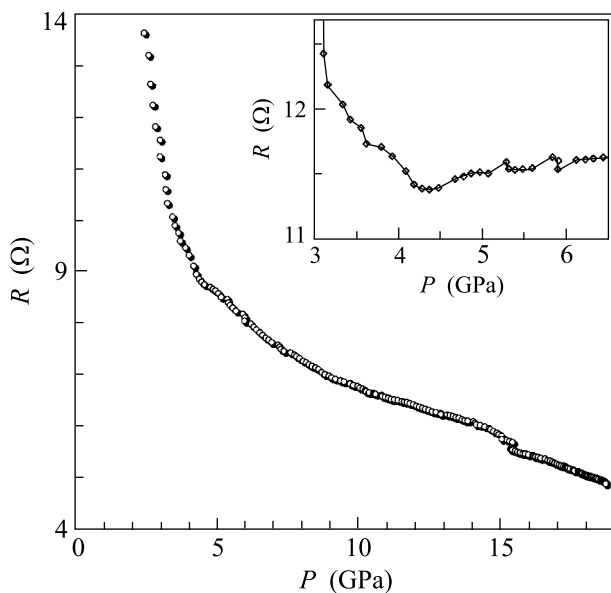


Рис.2. Зависимость электросопротивления R образца Се от давления P при $T = 293$ К. На вставке показан участок зависимости $R(P)$ после вычитания линейного наклона ($a \times P$), где $a = -0.596$ Ом/ГПа

новится слабой функцией давления (рис.1). Изменение знака барического коэффициента S при ~ 12 ГПа

можно связать с началом фазового перехода в тетрагональную фазу, который завершается выше 15 ГПа, что соответствует данным синхротронных и рентгеновских исследований [3, 5].

Общие выражения для электропроводности σ и термоэдс S имеют вид [26, 27]

$$\sigma = - \int \sigma(E)(\partial f / \partial E) dE,$$

$$S = -(k_0/e) \int [E - E_F] / k_0 T [\sigma(E) / \sigma] (\partial f / \partial E) dE. \quad (1)$$

Здесь f – функция распределения, E_F – энергия Ферми, k_0 – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, T – температура, E – энергия электрона. В случае металлической проводимости (1) преобразуется в известную формулу $S \approx -(k_0/e)(\pi^2/3)k_0 T [d \ln(\sigma(E)/dE)]|_{E=E_F}$ [23, 24, 26, 27]. В фазах низкого и высокого давлений церия свой вклад в полную электропроводность σ дают электроны s -, d - и f -зон. Эти вклады определяются видом электронной структуры фаз с различными кристаллическими решетками и зависят от подвижности носителей заряда и плотности электронных состояний указанных зон [26, 23, 24, 27]. Например, для двухзонного металла с носителями s - и d -зон $S \approx -(k_0/e)(\pi^2/3)k_0 T [3/2 E_F - (1/(N_d(E)) \partial N_d(E) / \partial E)]|_{E=E_F}$, где $N_d(E)$ – плотность состояний в d -зоне [23, 24, 26]. Второй член в квадратной скобке, обусловленный рассеянием электронов носителями d -зоны, существенно влияет на величину и знак термоэдс [23, 24]. Для почти пустой d -зоны это выражение объясняет положительный знак термоэдс [23, 24]. В случае церия имеется еще почти пустая f -зона, в которой и происходят основные изменения при сжатии [14], отражающиеся на поведении термоэдс. Электропроводность, согласно формуле (1), определяется вкладом всех электронных зон, и поэтому слабее изменяется с давлением. Отметим, что в объемно-центрированной моноклинной структуре (выше ~ 6 ГПа) барические коэффициенты термоэдс и электросопротивления имеют противоположные знаки – S увеличивается с давлением (рис.1 и [8]), а R падает [6–8].

Плотность электронных состояний различных фаз высокого давления церия рассчитывали в работе [14]. Оказалось, что в α -фазе уровень Ферми находится на склоне пика плотности состояний типа Ван-Хова, а в других фазах он лежит в области псевдощели, что обычно отвечает большей структурной стабильности. Полученный в [14] вид плотности состояний различных зон вблизи уровня Ферми объясняет сильную за-

висимость термоэдс церия от давления (рис.1). В работе [14] структурную нестабильность церия связывали с вырождением гибридных *pdf*-состояний вблизи уровня Ферми, а механизмом переходов предположительно может быть пайерлсовское искажение решетки [14].

Из полученных данных видно, что величина термоэдс церия, в котором активную роль играют электроны *s*-, *d*-, и *f*-зон, реагирует на изменение электронной подсистемы как при фазовых превращениях, так и области стабильности фаз значительно сильнее, чем электросопротивление. Ранее в работах [28–32] была показана высокая чувствительность величины термоэдс к электронным переходам под действием давления в полупроводниках, сверхпроводящей керамике и других материалах. Все это доказывает преимущество метода термоэдс при исследовании фазовых превращений и электронной структуры фаз высокого давления.

Авторы благодарны И.Ф.Бергеру и В.И.Воронину за нейтронографическую аттестацию образцов, А.В.Мирмельштейну – за обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 04-02-16178), и INTAS (grant # 03-55-629).

1. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **81**, 165 (1952).
2. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **79**, 149 (1951).
3. W. P. Holzappel, Rep. Prog. Phys. **59**, 29 (1996).
4. V. P. Dmitriev, A. Y. Kuznetsov, O. Bandilet et al., Phys. Rev. **B70**, 014104 (2004).
5. Y. K. Vohra, Physica **B190**, 1 (1993).
6. О. Б. Циок, Л. Г. Хвостанцев, ЖЭТФ **120**, 1438 (2001).
7. L. G. Khvostantsev and N. A. Nikolaev, Phys. Stat. Sol. (b) **114**, K135 (1982).
8. L. G. Khvostantsev and N. A. Nikolaev, Phys. Stat. Sol. (a) **77**, 161 (1983).
9. A. K. McMahan, J. Less-Common Met. **149**, 1 (1989).
10. G. Eliashberg and H. Capellman, JETP Lett. **67**, 125 (1998).

11. Z. Witzczak and V. A. Goncharova, Acta Mater. **47**, 1565 (1999).
12. N. Richard and S. Bernard, J. Alloys and Compounds **323-324**, 628 (2001).
13. I.-K. Jeong, T. W. Darling, M. J. Graf et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 105702 (2004).
14. P. Ravindran, L. Nordstrom, R. Ahuja et al., Phys. Rev. **B57**, 2091 (1998).
15. Е. Ю. Тонков, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, М.: Наука, 1979.
16. С. В. Чернов, Математическое моделирование **1**, 1 (1989).
17. И. М. Цидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, ФТП **16**, 958 (1983).
18. С. В. Овсянников, В. В. Щенников, Письма в ЖЭТФ **80**, 41 (2004).
19. С. В. Овсянников, В. В. Щенников, А. Мисюк, Письма в ЖЭТФ **80**, 459 (2004).
20. В. И. Воронин, В. В. Щенников, И. Ф. Бергер и др., ФТТ **43**, 2076 (2001).
21. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and N. M. Uliyanitskaya, High Temp. – High. Pres. **5**, 261 (1973).
22. D. A. Polvani, J. F. Meng, M. Hasegawa et al., Rev. Sci. Instrum. **70**, 3586 (1999).
23. R. D. Barnard, Thermoelectricity in metals and alloys, Taylor and Francis, London, 1972.
24. F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, Thermoelectric power of metals, Plenum, New York and London, 1976; Metallurgiya, Moscow, 1980.
25. M. I. McMahon and R. J. Nemes, Phys. Rev. Lett. **78**, 3884 (1997).
26. Е. М. Лифшиц, М. Ю. Азбель, М. И. Каганов, Электронная теория металлов, М.: Наука, 1971.
27. Н. Fritzsche, Solid State Comm. **9**, 1813 (1971).
28. А. А. Аверкин, М. П. Волоцкий, Ж. Ж. Жапаров, В. И. Кайданов, ФТП **6**, 538 (1972).
29. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and E. G. Shulita, High Temp. – High Press. **5**, 657 (1973).
30. В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич, ФНТ **18**, 829 (1992).
31. В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич, ФНТ **19**, 597 (1993).
32. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, ФТТ **45**, 590 (2003).