

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

СТЕПАНОВ Николай Николаевич

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2018 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
Актуальность темы исследования	9
Цели и основные задачи работы.....	13
Научная новизна работы.....	14
Практическая значимость работы.....	16
Основные положения, выносимые на защиту.....	17
Достоверность полученных результатов.....	18
Личный вклад соискателя в работу.....	19
Апробация работы.....	20
Публикации.....	21
Структура и объем диссертации.....	21
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	22
1.1. Монокалькогениды самария (SmX , где $X=\text{S, Se, Te}$): кристаллическая структура, электрофизические свойства, строение электронных зонных спектров	22
1.2. Твердые растворы на основе SmS , легированного Gd и Tm	56
1.3. Монокалькогениды тулия (TmX , где $X=\text{S, Se, Te}$): кристаллическая структура, строение электронных зонных спектров, электрофизические свойства	60
1.4. Гексабориды редкоземельных элементов La , Eu , Yb и Sm : кристаллическая структура, электрофизические свойства	64
1.4.1. Электрофизические свойства и зонный спектр гексаборидов европия и иттербия	65
1.4.2. Электрофизические свойства и зонный спектр гексаборида самария.....	66
1.5. Монооксид и моносульфид европия: электрофизические свойства	71

1.6. Моносульфид иттербия: электрофизические свойства и фазовые переходы под давлением	74
1.7. Иттербий: кристаллическая структура, электропроводность и термоэдс под давлением	77
1.8. Монохалькогениды лантана: структурные и электрофизические свойства	77
1.9. Моновисмутид лантана: электрофизические свойства и фазовые переходы	81
1.10. Электрофизические свойства тонких поликристаллических пленок на диэлектрических носителях моносульфида самария и строение их зонных спектров	83
ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	89
2.1. Методы синтеза поли- и монокристаллов монохалькогенидов редкоземельных металлов и твердых растворов на их основе	89
2.1.1. Синтез и характеристика поликристаллов монохалькогенидов редкоземельных металлов	89
2.1.2. Синтез и характеристика монокристаллов монохалькогенидов редкоземельных металлов и твердых растворов на их основе.....	91
2.1.3. Синтез и характеристика монокристаллов гексаборидов редкоземельных элементов La, Sm, Eu и Yb	93
2.1.4. Синтез и характеристика поликристаллов моновисмутида лантана	95
2.2. Получение поликристаллических пленок SmS и EuS	97
2.3. Рентгеноструктурный анализ тонких поликристаллических пленок моносульфидов Sm и Eu.....	98
2.4. Аппаратура высокого давления	99
2.4.1. Низкотемпературная установка высокого давления	99
2.4.2. Автономная клапанная камера высокого давления	100

2.4.3. Разработка автономной клапанной оптической камеры высокого давления.....	101
2.4.4. Автономная поршневая камера высокого давления с внешней поддержкой	104
2.4.5. Камера высокого давления типа «лунка-тороид»	104
2.4.6. Разработка двухступенчатой камеры высокого давления	111
2.4.7. Установка высокого давления с алмазными наковальнями до 35 GPa	114
2.5. Методики измерения давления, электросопротивления, термоэдс и температуры в аппаратах высокого давления	114
2.5.1. Манганиновый манометр сопротивления. Реперные материалы на область давлений до 35 GPa	114
2.5.2. Изучение барической зависимости термоэдс висмута в среде гексагонального нитрида бора и ее использование для калибровки аппаратов высокого давления до 9 GPa	118
2.5.3. Методы измерения электросопротивления материалов в аппаратах высокого давления	120
2.5.4. Четырехзондовый метод измерения удельного электросопротивления материалов на образцах малых размеров	123
2.5.5. Измерение температурных зависимостей электросопротивления в аппаратах высокого давления	132
2.5.6. Методы измерения термоэдс в аппаратах высокого давления ...	133
2.6. Выводы главы II	136
ГЛАВА III. ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОХАЛЬКОГЕНИДАХ, ГЕКСАБОРИДАХ РЗМ И ИТТЕРБИИ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ ДО 12 GPa	
3.1. Исследование электросопротивления полупроводникового SmS в отсутствие «металлической» фазы на поверхности	138

3.2. Барические зависимости электросопротивления, энергии активации свободных носителей тока и термоэдс в монокристаллах монокалькогенидов самария в области давлений до 12 GPa	146
3.2.1. Влияние давления на электросопротивление и энергию активации свободных носителей тока в монокалькогенидах самария ...	146
3.2.2. Сравнительное исследование влияния всестороннего сжатия на термоэдс монокалькогенидов самария и моносulfида лантана	159
3.2.2.1. Исследование особенности влияния всестороннего сжатия на термоэдс моносulfидов самария и лантана	159
3.2.2.2. Исследование влияния всестороннего сжатия на термоэдс моноселенида и монотеллурида самария	161
3.2.3. Исследование электросопротивление и термоэдс моносulfида иттербия и монооксида европия при гидростатическом давлении до 9 GPa и литостатическом сжатии до 10 GPa	171
3.2.3.1. Исследование температурных зависимостей электросопротивления и термоэдс EuO под давлением до 10 GPa.....	172
3.2.3.2. Электросопротивление и термоэдс моносulfида иттербия при гидростатическом сжатии до 9 GPa	180
3.2.4. Исследование термоэдс редкоземельных металлов иттербия, празеодима, тулия и лютеция при всестороннем сжатии до 11 GPa.....	185
3.2.5. Исследование влияния высокого давления на электросопротивление и термоэдс гексаборидов европия, иттербия, самария и лантана.....	190
3.2.5.1. Исследование влияния высокого давления на электросопротивление и термоэдс гексаборидов европия, иттербия, лантана	191

3.2.5.2. Исследование влияния высокого давления на электросопротивление и термоэдс гексаборида самария	199
3.3. Выводы главы III	206
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В МОНОХАЛЬКОГЕНИДАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ВИСМУТИДЕ ЛАНТАНА ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ...	208
4.1. Исследование барических зависимостей термоэдс и электросопротивления монокалькогенидов самария до 35 GPa	208
4.1.1. Термоэдс и электросопротивление моносulfида самария.....	209
4.1.2. Термоэдс и электросопротивление моноселенида самария	209
4.1.3. Термоэдс и электросопротивление монотеллурида самария ...	212
4.2. Исследование барических зависимостей термоэдс и электросопротивления моносulfида иттербия до 20 GPa	215
4.3. Исследование зависимостей термоэдс монокалькогенидов лантана от давления всестороннего сжатия до 22 GPa	220
4.4. Исследование барических зависимостей термоэдс и электросопротивления монокалькогенидов тулия до 24 GPa	223
4.4.1. Термоэлектрические свойства монотеллурида тулия под давлением до 20 GPa	224
4.4.2. Термоэлектрические свойства моноселенида тулия под давлением до 24 GPa	234
4.5. Исследование термоэдс моновисмутида лантана под давлением до 22 GPa и его температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента Холла от 1.6 до 300 К в магнитном поле до 13 Т	236
4.6. Выводы главы IV	245

ГЛАВА V. ВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНАХ В SmS И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ДОПИРОВАНИЯ	251
5.1. Исследование поведения электросопротивления поликристаллов SmS, полученных различными методами, при гидростатическом сжатии	251
5.2. Процесс разрушения монокристаллов SmS при фазовом переходе металл-полупроводник под действием гидростатического сжатия.....	258
5.3. Механизм стабилизации металлической модификации $Sm_{1-x}Gd_xS$ при фазовом переходе полупроводник-металл под давлением	265
5.4. Влияние гидростатического давления на электросопротивление составов системы твердых растворов $Tm_{1-x}Sm_xS$	278
5.6. Выводы главы V.....	276
ГЛАВА VI. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗО- И БАРОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТОВ И ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОСУЛЬФИДОВ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ.....	279
6.1. Барорезистивный эффект в тонких пленках SmS, выращенных на подложках (носителях) из различных материалов	281
6.2. Исследование электрических свойств тонких пленок SmS при высоких давлениях	300
6.3. Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS методами температурных, барических и частотных измерений электросопротивления	305
6.4. Исследование электропроводности и зонной структуры тонких поликристаллических пленок EuS	311

6.5. Исследование влияния температурных деформаций на барический коэффициент сопротивления тонких поликристаллических пленок SmS	320
6.6. Метод тестовых испытаний полупроводниковых тензорезисторов на основе тонких пленок SmS.....	324
6.7. Выводы главы VI	328
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	332
СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	342
ЛИТЕРАТУРА	348

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Настоящая работа направлена на изучение процессов электропереноса и фазовых превращений в редкоземельных полупроводниках (РЗП) при высоких давлениях. Редкоземельными полупроводниками принято называть материалы, проявляющие в определенных термобарических интервалах активационный характер электропроводности, в состав которых в качестве основной структурообразующей компоненты входят ионы редкоземельных металлов: скандий, иттрий и/или лантаноиды,

Среди огромного числа материалов, содержащих редкоземельные ионы полупроводниковыми свойствами обладают: из элементов – иттербий (в барическом диапазоне 1.3÷4 GPa при комнатной температуре), среди соединений – галогениды (широкозонные полупроводники), некоторые халькогениды, гексабориды, ряд тройных и четверных композиций с участием редкоземельных и 3d-элементов. Кроме того, до сих пор окончательно не решен вопрос классификации пниктидов редкоземельных элементов: являются ли таковые полуметаллами или полупроводниками? Есть основания полагать, что усовершенствование технологий синтеза указанных материалов позволит выявить у некоторого полупроводникового свойства.

Особый интерес для физики редкоземельных полупроводников представляют полупроводниковые соединения на основе лантаноидов. В процессе их образования 4f-оболочки, как правило, не перекрываются друг с другом, а образуют локализованные уровни с концентрацией $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, поскольку от внешних возбуждений они экранированы $5s^2p^6$ -электронами (радиусы 4f-оболочек примерно равны $\sim 0.3 \text{ \AA}$, что составляет приблизительно 1/10 межатомного расстояния). При определенных условиях 4f-уровни по энергии могут попасть в запрещенную зону полупроводника и образовывать там систему локальных донорных уровней с огромной концентрацией ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). В стандартных полупроводниках принципиально невозможно создать

столь высокую концентрацию примесных (донорных или акцепторных) центров, в то время как в редкоземельных полупроводниковых материалах благодаря природе строения 4f-элементов такой эффект «самолегирования» достигается естественным путем.

В явлениях электропереноса и в оптике 4f-уровни играют определяющую роль, а изменение их концентрации влечет появление различных фазовых переходов: структурных, электронных и магнитных.

Из всего достаточно обширного спектра редкоземельных полупроводниковых соединений наиболее интересными для исследователей оказались полупроводниковые монохалькогениды и гексабориды редкоземельных элементов (РЗЭ). Систематические исследования редкоземельных полупроводников начались в 60-х годах прошлого века. Именно в это десятилетие были обнаружены эффект «самолегирования» и магнитные фазовые переходы в монохалькогенидах европия.

Пристальное внимание к указанной группе редкоземельных полупроводниковых материалов вызвало открытие в 1970 г. в гексабориде самария (SmB_6) методом мессбауэровской спектроскопии состояния промежуточной валентности (СПВ) ионов самария, а в моносulfиде самария (SmS) – изоморфного фазового перехода первого рода под действием рекордно низкого давления (0.65 GPa при температуре $T=300$ K) в высокобарическую фазу с СПВ катионов. Обнаружение состояния промежуточной валентности катионов, по существу, ввело в физику конденсированного состояния новый класс материалов, содержащих элементы, как лантаноидного ряда, так и актинидов. Вещества с флуктуирующей валентностью катионов обладают во многом уникальными свойствами, которые потребовали для своего объяснения разработки новых положений в теории твердого тела. Надо признать, что создание количественной теоретической модели СПВ по настоящее время не завершено и требует новых подходов.

Само понятие СПВ не является однозначным, поскольку включает в себя несколько вариантов своей реализации. Так, одним из возможных является хаотическое или регулярное размещение ионов какого-либо элемента (3d-, 4f- или 5f-элемента) в различных валентных состояниях в узлах кристаллической решетки. К соединениям такого типа относятся, широко известный магнетит Fe_3O_4 , или, скажем, Eu_3S_4 и Sm_3S_4 . При достаточно высоких температурах в них может происходить обмен электронами между разновалентными катионами ($\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$, например). Однако при низких температурах в таких подсистемах происходит сегрегация валентности: катионы, занимающие в кристаллической решетке определенные места, находятся в фиксированных валентных состояниях. Подобные материалы принято называть веществами с неоднородной промежуточной или смешанной валентностью. Речь в данном случае идет о среднем значении валентности рассматриваемых катионов в кристалле. Другой вариант реализации СПВ подразумевает, что все центры кристаллической решетки полностью эквивалентны: катионы химически идентичны и занимают равноправные положения в кристаллической решетке, однако каждый из них претерпевает валентные флуктуации, приводящие в среднем к нецелочисленной валентности, то есть к дробному заполнению электронами f-состояний. Параметр кристаллической решетки таких соединений принимает при этом значение, промежуточное между таковыми, которые соответствовали бы электронным конфигурациям ближайших целочисленных валентных состояний катионов. В указанном случае состояние промежуточной валентности в кристалле определяется как гомогенное. Именно в этом смысле термин СПВ и будет употребляться в дальнейшем.

Возможность формирования СПВ в материалах, содержащих редкоземельные f-элементы, обусловлена тем фактом, что энергии электронных конфигураций f^n и $f^{n-1} + 5d(6s)$ -зона проводимости при определенных обстоятельствах могут оказаться достаточно близкими. Однако подходящие для этого условия могут сложиться только в том случае, если редкоземельный элемент обладает свойством поливалентности, то есть может проявлять в

разных условиях валентность $2+$ или $3+$, $3+$ или $4+$. В начале 4f-периода таким свойством обладают церий (Ce) и празеодим (Pr), которые могут иметь валентность $3+$ или $4+$, в середине периода - самарий (Sm) и европий (Eu), способные проявлять валентность $2+$ или $3+$, и в конце периода – тулий (Tm) и иттербий (Yb), ионы которых в соединениях могут находиться в двух- и трехвалентном состояниях. В кристаллах металлов Eu и Yb ионы при нормальных условиях исходно находятся в двухвалентном состоянии, что является предпосылкой их возможного перехода в СПВ под действием внешних факторов. Вследствие незначительного различия в энергиях f^n - и $(f^{n-1}+5d(6s))$ -состояний, где $n=1$ для Ce и $n=6, 7, 13$ и 14 соответственно для Sm, Eu, Tm и Yb, вполне достаточно сравнительно небольшого возмущения электронной подсистемы упомянутых редкоземельных элементов для изменения их валентного состояния. По этой причине в экспериментальных исследованиях СПВ оказывается возможным применять широкий спектр методов воздействия на вещество, позволяющих целенаправленно менять валентность 4f-катионов. К таковым методам воздействия относятся: температура, давление, одноосное сжатие, легирование. Наиболее информативными представляются легирование и давление.

Легирование, с одной стороны, дает возможность целенаправленно, плавно и в широких пределах изменять тип и концентрацию замещающих атомов в синтезируемых твердых растворах замещения, варьируя, тем самым, различные характеристики системы и изучать их воздействие на СПВ. С другой стороны, СПВ катионов, возникающее в растворах замещения, является негомогенным, и такая система существенно отличается от исходной (гомогенной). В то же время твердые растворы замещения, благодаря наличию у них своих уникальных физических свойств, представляют собой самостоятельный, интересный объект исследований.

Воздействие высоких давлений позволяет с высокой точностью и в достаточно широких пределах изменять параметр кристаллической решетки испытываемых материалов, и, следовательно, варьировать валентность входя-

щих в их состав редкоземельных элементов. Наиболее предпочтительным в исследованиях является гидростатическое сжатие, поскольку в этом случае отсутствуют сдвиговые напряжения в компримируемом веществе и наблюдаемые экспериментальные результаты получают однозначное толкование. Доступный для исследований диапазон гидростатических давлений, к сожалению, существенно ограничен как конструкционными возможностями аппаратуры высокого давления, так и температурным диапазоном экспериментальных исследований.

В 1978 году в ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР в монокристаллах моносulfида самария был обнаружен рекордный по величине тензорезистивный эффект. В течение последующих нескольких лет были разработаны технологии получения тензочувствительных материалов на его основе для применения последних в качестве чувствительных элементов тензо(баро)резисторов и всевозможных датчиков механических величин тензорезисторного типа. Такие датчики нашли применение в авиакосмической промышленности, и в НПО им. С.А.Лавочкина (г.Москва) был налажен их мелкосерийный выпуск. В настоящее время на базе ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН продолжается дальнейшее развитие технологии получения материалов на основе SmS для применения их в указанных датчиках, а промышленное производство последних освоено на заводе АО НПП «Эталон» (г.Омск).

Несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных редкоземельным полупроводникам и опубликованных в период 70-х - 90-х годов, осталось довольно много нерешенных вопросов как в части теоретических, экспериментальных, а также прикладных разработок. Решение некоторых из этих вопросов представляются принципиально важными для исследований. На их основе были сформулированы

ЦЕЛИ И ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ РАБОТЫ:

1. Уточнение моделей строения электронных спектров монокристаллов Sm, Tm, EuO, YbS и Yb методом их перестройки под действием высокого

давления.

2. Исследование процессов электропереноса в полупроводниковых гексаборидах РЗЭ при высоких давлениях с целью изучения: а) возможности валентного перехода РЗ-ионов в СПВ под давлением; б) оценки барической области устойчивости СПВ.
3. Исследование возможности применения в качестве реперов трехвалентных РЗЭ и РЗ-соединений путем изучения изменений термоэдс материалов под давлением.
4. Изучение возможности получения полупроводникового пниктида РЗЭ (LaBi) и исследование процессов электропереноса в нем; анализ особенностей электронного транспорта в LaBi в широких термическом и барическом диапазонах.
5. Изучение устойчивости валентных состояний РЗ-ионов в SmS и твердых растворах на его основе при воздействии давлением.
6. Исследование процессов электропереноса в тонких поликристаллических пленках на основе SmS и EuS; уточнение строения их электронных спектров и изучение эволюции последних под действием всестороннего сжатия.
7. Исследование эксплуатационных характеристик и разработка методов неразрушающего контроля тензо- и барорезисторов на основе тонких поликристаллических пленок SmS и твердых растворов на его основе.
8. Разработка аппаратного и метрологического обеспечений для проведения экспериментальных исследований при высоких давлениях.

Научная новизна работы

1. Визуально *in situ* наблюдались прямой и обратный фазовые переходы в моносulfиде самария под действием гидростатического давления до 0.65 GPa и $T=300$ K. Впервые были проведены эксперименты по изучению барических и температурных зависимостей фазовых превращений оптически методами в ферроэластиках Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 .
2. Получены данные о зависимости термоэдс поликристаллического

висмута как барического репера от всестороннего сжатия до 9 GPa вблизи комнатной температуры. Методом термоэдс зафиксированы первые пять фазовых переходов в Bi в указанном диапазоне давлений.

3. На основе исследований температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS, с поверхности которых была удалена «золотая фаза», в интервале 1.5÷300 K при двух значениях давления: 0.1 MПа и 0.3 GPa установлена структура донорных уровней и характер процессов электропереноса в SmS в низкотемпературной области при атмосферном и высоком (0.3 GPa) давлениях.

4. Впервые проведены исследования электросопротивления R , энергии активации свободных носителей тока E_a и термоэдс S монохалькогенидов самария (SmX , где $X=S, Se, Te$) в области гидростатических давлений до 9 GPa и литостатических давлений до 12 GPa при $T=300$ K. В SmSe и SmTe определены давления ФП в металлическое состояние и ПВ катионов. Установлены особенности строения дна зоны проводимости SmX. Методом измерения электросопротивления R под давлением были зафиксированы прямой и обратный ФП типа $NaCl \leftrightarrow CsCl$ в SmTe при $T=300$ K.

5. Изучены зависимости электросопротивления R , энергии активации E_a свободных носителей тока и термоэдс S в EuO и YbS от давления до 10 GPa и 20 GPa при $T=300$ K, соответственно. В EuO обнаружен ФП в металлическое состояние под давлением $P \approx 10$ GPa, в YbS – ФП в состояния металла при 9 GPa и ПВ катионов при 12.5 GPa.

6. Из барических зависимостей термоэдс монокристаллов EuB_6 , YbB_6 и SmB_6 при $T=300$ K определены величины давления ФП катионов Eu и Yb в состоянии ПВ, равные $P \approx 8$ GPa, и показано, что состояние ПВ катионов в SmB_6 сохраняет устойчивость до 11 GPa.

7. Исследованы барические зависимости термоэдс поликристаллов Yb, Tm и Lu до 11 GPa при $T=300$ K. Методом измерения термоэдс под давлением зафиксирован ФП ионов Yb в состояние ПВ при $P \approx 4$ GPa.

8. Из анализа барических зависимостей термоэдс при $T=300$ К и всестороннем сжатии до $P \approx 35$ ГПа определены давления ФП из состояния ПВ в трехвалентное состояние катионов Sm в SmX и катионов Tm в TmSe и TmTe.
9. В результате ФП в SmS из высокобарической фазы в исходную в результате декомпрессии образца при $T=300$ К сохраняется состояние ПВ части катионов в количестве до 9.4 %. Стабилизация состояния ПВ катионов обусловлена наличием концентраторов напряжений в образце, каковыми являются: трещины, дислокации, включения посторонних фаз, границы кристаллитов.
10. Синтезирован полупроводниковый LaBi. Исследование гальваномагнитных свойств LaBi в области температур $1.7 \div 300$ К позволило установить особенности процессов электропереноса в нем и определить подвижность электронов проводимости при нормальных условиях $\mu \approx 4500$ $\text{см}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Под давлением $4 \div 6$ ГПа при $T=300$ К обнаружен ФП LaBi в металлическое состояние, а при $P = 8 \div 10$ ГПа методом термоэдс зафиксирован структурный ФП типа $B1 \rightarrow PT + B2$.
11. Стабилизация высокобарической фазы твердого раствора $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ при нормальных условиях обусловлена лапласовским давлением границ кристаллитов на катионы Sm, расположенные в объеме последних.
12. В твердых растворах $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ ($0.84 \leq x \leq 1.0$) ионы Tm^{v+} в области $T \approx 300$ К образуют связанные донорные центры с эффективной валентностью $v=2+$, проявляющейся в полупроводниковом характере температурной зависимости электросопротивления и росте величины критического давления фазового перехода при уменьшении x .

Практическая значимость работы

1. Разработана неразрушающая методика определения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе SmS с точностью не хуже 1%.
2. Определена низкотемпературная граница работоспособности тензорезисторов на основе пленок SmS – $T_{\text{гр}} = -123^\circ\text{C}$.

3. Величина барорезистивного эффекта в тонких пленках SmS и EuS определяется исходной концентрацией электронов проводимости в полупроводниковом слое и упругими свойствами системы «пленка-подложка», при этом электроперенос в пленках в интервале температур $4.2 \div 450$ К обусловлен как зонной, так и прыжковой проводимостью. Электронный спектр примесных состояний в пленках EuS аналогичен спектру пленок SmS, отличаясь лишь бóльшей глубиной залегания 4f- и примесных уровней.

4. Тензо- и барорезисторы на основе пленок SmS нашли применение в исследованиях напряженного состояния в бетонных конструкциях, для измерения локального давления в различных средах, для проведения натуральных прочностных испытаний магистральных трубопроводов.

5. С целью обеспечения возможности проведения научных исследований разработаны: 5а) «Устройство для создания сверхвысокого давления», авторское свидетельство №1621244 приоритет от 23 января 1989 г.; 5б) «Устройство для создания сверхвысокого давления», авторское свидетельство №1655004, приоритет от 22 февраля 1989 г.; 5в) оптическая автономная трехконная камера высокого гидростатического давления до 1.5 GPa; 5г) «Реперное вещество для датчиков высоких давлений», авторское свидетельство №1660458, приоритет от 1 ноября 1989 г.

6. Синтезировано новое полупроводниковое соединение - LaBi, определены параметры его зонной структуры и коэффициенты электропереноса. Обнаружена высокая подвижность электронов проводимости $\mu \approx 4500$ cm²/V·s при T=300 К. Сделан вывод о перспективности применения LaBi в оптоэлектронике.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Дно зоны проводимости монокристаллов самария образовано бs-волновыми функциями катионов.
2. Состояние гомогенной промежуточной валентности катионов в монокристаллах самария (SmX, где X=Se, Te) обладает при температуре

$T=300$ К устойчивостью в барической области до 30 GPa. В области давлений, превышающих 30 GPa, катионы монохалькогенидов самария находятся в трехвалентном состоянии.

3. Гексабориды европия и иттербия (EuB_6 и YbB_6 , соответственно) переходят в состояние гомогенной промежуточной валентности катионов под давлением ≈ 8 GPa при комнатной температуре.

4. В твердых растворах моносulfидов самария и тулия $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ при значениях $0.84 \leq x \leq 1.0$ катионы Tm^{v+} образуют связанные донорные центры, с эффективной валентности $v=2+$, полупроводниковому характеру температурной зависимости удельного электросопротивления ($\partial\rho/\partial T < 0$), увеличению критического давления фазового перехода с уменьшением x .

5. Разработан неразрушающий метод определения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе тонких пленок SmS.

6. Монокристаллы монотеллурида самария могут быть использованы в качестве электрорезистивных реперов для градуировки аппаратов высокого давления в барическом диапазоне 10÷12 GPa.

7. Моновисмутид лантана LaBi представляет собой узкозонный, непрямозонный полупроводник с высокой подвижностью электронов проводимости $\mu=4500$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при температуре $T=300$ К. Под давлением $P=4\div 6$ GPa LaBi испытывает фазовый переход в металлическое состояние.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов исследований обусловлена применением апробированных методов измерений гальваномагнитных свойств испытуемых материалов на установках, проходящих систематические поверочные испытания, воспроизводимостью результатов измерений и широким обсуждением последних на основе общепринятых представлений физики редкоземельных соединений.

Личный вклад соискателя в работу

Представляемая к защите диссертационная работа является обобщением результатов научных изысканий, которые были начаты автором в 80-х годах прошлого столетия с изучения поведения под давлением электросопротивления гексаборидов лантана и европия. В дальнейшем номенклатура исследуемых материалов существенно расширилась, включая в себя широкий спектр полупроводниковых и металлоподобных редкоземельных соединений, а также некоторые редкоземельные металлы. Параллельно накоплению экспериментальных данных совершенствовался исследовательский инструментарий, предоставивший возможность расширить барическую и температурную области исследований, проводить эксперименты в области сильных магнитных полей и применять тонкопленочные технологии получения испытуемых объектов.

Личный вклад соискателя заключался в выборе темы, постановке задач и целей исследования, разработке аппаратуры высокого давления и ее тестировании в широкой области давлений и температур, в проведения необходимых экспериментальных исследовательских работ.

Монокристаллические и поликристаллические образцы монохалькогенидов редкоземельных металлов, моновисмутида лантана были синтезированы и предоставлены для исследований сотрудниками лаборатории физики редкоземельных элементов ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН А.В.Голубковым и В.М.Сергеевой, поликристаллические пленки моносльфидов самария и европия – С.М.Соловьевым; монокристаллы гексаборидов лантана, самария, европия и иттербия - сотрудниками указанного института В.Н.Гуриным и М.М.Корсуковой.

Экспериментальные исследования соединений при высоких гидростатических давлениях до 9 GPa и частично при высоких квазигидростических давлениях до 12 GPa проводились совместно с сотрудниками ИФВД им.Л.Ф.Верещагина РАН Л.Г.Хвостанцевым,

В.А.Сидоровым, О.Б.Циоком. Изучение влияния сверхвысоких квазигидростических давлений до 35 GPa на процессы электропереноса в изучаемых материалах проводились сотрудниками ИФМ им.М.Н.Михеева УрО РАН В.В.Щенниковым, Н.В.Морозовой, И.В.Коробейниковым, а исследования в сильных магнитных полях были выполнены сотрудником указанного института А.Е.Карькиным.

Автором внесен определяющий вклад в развитие представлений о физических свойствах монокалькогенидов и гексаборидов РЗЭ в широких температурном и барическом диапазонах, позволяющих управлять зонной структурой исследованных соединений, включая и управление давлениями фазовыми переходами.

Теоретический анализ полученных результатов и численные расчеты выполнялись автором.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы докладывались на IV Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников (Новосибирск, 1987), на VII Всесоюзной школе «Актуальные вопросы физики и химии редкоземельных полупроводников» (Махачкала, 1987), на международном советско-западногерманском семинаре «Исследование соединений на основе редкоземельных элементов» (Сухуми, 1987), на II советско-японском семинаре по теме «Редкоземельные материалы» (Япония, Сэндай, 1987), на VI Международной конференции «Высокие давления в физике полупроводников» (Польша, Томашов, 1988), на 6th International Conference on Crystal Fields Effects and Heavy Fermion Physics (ФРГ. Франкфурт. 1988), на I Международной научно-технической конференции в рамках АССАД «Перспективы развития датчиков давления для электронных систем регулирования и диагностики авиационных ГТД» (РФ, Саратов, 2008), VI Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» (РФ, Оренбург, 2010). Всего на

указанных семинарах, школах и конференциях было представлено 8 докладов по теме диссертации.

Публикации

Содержание диссертации опубликовано в 44 статьях и докладах, перечисленных выше школ, семинаров и конференций, из них 36 публикаций в журналах, включенных ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов. По результатам работы получено 3 авторский свидетельства (всего 47 печатных работ).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 378 страниц, включая 130 рисунков, 7 таблиц и списка цитируемой литературы из 306 наименований.

ГЛАВА I

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе рассматриваются основные экспериментальные результаты по изучению процессов электропереноса и фазовых превращений под действием всестороннего сжатия, а также теоретические обоснования строения электронных зонных спектров и их эволюции под давлением ряда перечисленных ниже редкоземельных полупроводниковых соединений, которые послужили фундаментом и отправной точкой настоящего диссертационного исследования.

Обзор научных работ, посвященных указанной тематике следует начать с монокалькогенидов самария, поскольку последним посвящено наибольшее количество публикаций.

1.1. Монокалькогениды самария (SmX, где X=S, Se, Te): кристаллическая структура, электрофизические свойства, строение зонных спектров

Моносulfид самария представляет собой бинарное неорганическое соединение металла самария и серы с формулой SmS, кристаллизуется в структурном типе NaCl (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с постоянной решетки $a=5.96(8) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с суммой ионных диаметров катиона и аниона, равных: $d_{Sm^{2+}} = 1.14 \text{ \AA}$; $d_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$ [1]. Цвет монокристаллов черный с ярким антрацитовым блеском. Синтез материала осуществляется, как правило, посредством проведения реакции между исходными элементами – редкоземельным металлом Sm и халькогеном – серой, взятых в соответствующих количествах (подробнее см.[2] и ниже - гл.II). После проведения реакции между исходными компонентами полученное вещество брикетуется и подвергается гомогенизирующему отжигу в заваренных металлических ампулах. Для получения монокристаллов используется модифицированный метод Бриджмена [2]. Применяется также и другой способ синтеза SmS, основанный

на диффузионной реакции взаимодействия в твердой фазе металлического Sm с его полупроводниковым сульфидом (Sm_2S_3) [3].

Редкоземельный металл Sm относится к числу тех нескольких элементов лантаноидной группы (Sm, Eu, Tm, Yb), для которых возможна реализация стабильного двухвалентного состояния в составе соединений [1]. В монохалькогенидах при нормальных условиях ион самария имеет степень окисления $2+$, при этом два его валентных электрона восстанавливают атом халькогена до состояния $2-$. Отсюда следует, что монохалькогениды SmX (где $X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) стехиометрического состава в основном состоянии (при температуре $T=0$ К и давлении $P=0$) должны быть изоляторами [1]. В подтверждение сказанному, полупроводниковый характер электропроводности SmS был установлен в [4]. основополагающие сведения о коэффициентах электропереноса и зонном строении моносulfида самария были получены в работах [5-9]. В результате исследований температурных зависимостей электропроводности, коэффициента Холла и термоэдс было установлено, что в указанных соединениях 4f-состояния катионов Sm представляют собой своеобразные донорные уровни с относительно невысокой энергией активации $E_a \approx 0.23$ eV и высокой концентрацией $\approx 10^{22}$ cm^{-3} . Доказательством справедливости данного положения послужили экспериментальные данные по изучению зависимости магнитной восприимчивости χ SmS в температурном интервале 300÷1300 К [10] и результаты исследования рентгеновских L_{III} -спектров поглощения Sm в моносulfиде при различных температурах (20°C, 400°C и 750°C) [11]. Действительно, при измерении магнитной восприимчивости SmS в [10] наблюдаемый ход ее температурной зависимости соответствовал предположению о термической ионизации ионов $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ с энергией 0.18 eV. Исследование L_{III} -спектров рентгеновского поглощения Sm в моносulfиде подтвердило увеличение концентрации трехкратно ионизованных катионов с ростом температуры.

На основании экспериментальных данных по температурным зависимостям

тям электропроводности, термоэдс и эффекта Холла в диапазоне температур 80÷1700 К авторы работ [6,7,9] провели расчеты некоторых важных параметров зонной структуры полупроводникового моносulfида самария. В [7] из зависимостей логарифма электропроводности σ от обратной температуры ($1/T$), полученных для нескольких образцов, в рамках однозонной модели зоны проводимости SmS, образованной 5d-состояниями катионов, рассчитывались энергии активации E_a . Путем дифференцирования зависимостей $\lg[\sigma(1/T)]$ и последующего анализа было установлено наличие трех типов областей с различными значениями энергий активации E_a . В области температур от 450 К до 1100 К E_a свободных носителей тока оказалась равной 0.22 eV для всех испытуемых образцов, ниже указанной температуры энергии активации оказываются разными, что, вероятно, связано с наличием примесей или с отклонениями в стехиометрии, выше 1100 К и до 1700 К $E_a \approx 0$. Основные выводы работы [7] хорошо согласуются с результатами [5,6]. Отметим один немаловажный факт, упомянутый в работе [7]: в процессе легкой полировки поверхность синтезированных образцов SmS приобретала золотисто-желтый цвет, то есть авторами [7] был совершенно неосознанно открыт изоморфный фазовый переход в моносulfиде самария под давлением.

Изучение процессов электропереноса в SmS было продолжено в работе [9], где представлены результаты исследований электропроводности, термоэдс и эффекта Холла в температурном диапазоне 300-1000 К, выполненных на нескольких образцах. Согласно [9] при температурах выше 550 К процесс активации носителей тока в зону проводимости можно связать с переходом катионов $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$ и в этом смысле рассматривать ее как «собственную» (почти дословная цитата из [9]). В низкотемпературной области ($300 \text{ К} \leq T < 550 \text{ К}$) на транспортные эффекты оказывают влияние примеси и/или отклонения от стехиометрии. Знак эффекта Холла совпадает с таковым у термоэдс и соответствует электронному типу проводимости в SmS (n-тип). Для интерпретации полученных экспериментальных данных в [9] принимается приближение однозонной модели, согласно которой зона проводимости SmS образована

5d-состояниями ионов самария. В работе [9] допускается возможность смешивания 5d- и 6s-состояний катионов при образовании зоны проводимости в SmS, хотя достаточно убедительных для этого доказательств не приводится. Из сопоставления данных по дифференциальной термоэдс и эффекту Холла в высокотемпературной области ($T \geq 550$ К) в предположении превалирующего рассеяния носителей заряда на оптических фононах (что вполне справедливо) в однозонном приближении было получено значение величины эффективной массы плотности состояний электронов проводимости $m^* = 0.78 \cdot m_0$, где m_0 – масса свободного электрона. Такое же значение эффективной массы при рассеянии электронов проводимости на оптических фононах было получено и в [7], однако, там же было получено и другое ее значение равное $m^* = 1.4 \cdot m_0$ при учете рассеяния электронов проводимости на акустических фононах.

Энергия активации электронов с 4f-уровней Sm в 5d-зону проводимости SmS рассчитывалась в [9] двумя способами:

1. Из данных по эффекту Холлу определялась концентрация носителей в зоне проводимости $n = 1/|e \cdot R|$, где e^- - заряд электрона, R – постоянная Холла. Из экспериментальных данных строилась зависимость $\lg[n \cdot T^{-3/2}]$ от обратной температуры. $(1/T)$. По тангенсу угла наклона линейной части указанной зависимости определялась энергия активации E_a из следующего уравнения

$$[12]: \quad n = AT^{3/2} \cdot \exp(-E_a/2kT), \quad (1.1)$$

где k – постоянная Больцмана, A – числовая константа. Для энергии активации была получена следующая величина – $E_a = 0.22$ eV, при том, что правомерность применения формулы (1.1) в области столь высоких температур явно сомнительна, поскольку уровень химического потенциала μ находится в зоне проводимости. Обратим внимание на тот факт, что при $T \geq 450$ К SmS представляет собой полупроводник с одним типом «донорных центров» – 4f-уровнями. При столь высоких температурах иные, кроме указанных, донорные центры опустошены, а возможные акцепторные – заполнены. По этой причине в (1.1) в знаменателе дроби показателя экспоненты стоит множитель 2 [12].

2. Энергия активации E_a находится решением уравнения электронейтральности. В рамках принятой модели одной параболической зоны проводимости и одного типа донорных уровней можно записать:

$$n = N_c \cdot F_{1/2}(\mu^*) = N_{4f} / \{1 - g^{-1} \cdot \exp[(E_a + \mu)/kT]\}, \quad (1.2)$$

где n – концентрация электронов проводимости, N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, $F_r(\mu^*)$ – однопараметрический интеграл Ферми степени r , $\mu^* = \mu/kT$ – приведенный химический потенциал, $N_{4f} = 1.9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – концентрация 4f-центров (катионов Sm в регулярной кристаллической решетке), g – фактор спинового вырождения. В предположении, что $m^* = 0.78 \cdot m_e$ и $g=1/2$, при том, что первое равенство спорно, а второе в корне неверно, было получено численное значение $E_a = 0.23 \text{ eV}$. На этом исследовании по изучению строения зонного спектра SmS были приостановлены и возобновились только спустя несколько лет ...

В 1970 г. последовательно с кратким перерывом публикуются две работы [13,14], в первой из которых сообщается о непрерывном фазовом переходе полупроводник-металл в SmTe под давлением $\approx 6 \text{ GPa}$ при $T=300 \text{ K}$, обусловленном делокализацией 4f-электронов, а во второй – об открытии изоморфного фазового перехода первого рода полупроводник-металл в SmS при давлении 0.65 GPa при $T=300 \text{ K}$ вкуче с непрерывным, но также изоморфным фазовым переходом полупроводник-металл в SmSe при $\approx 3 \text{ GPa}$ (величина давления уточнена в [15]). На рис.1.1 представлена барическая зависимость приведенного электросопротивления (R) монокристалла SmS, а на вставке рисунка (а) – зависимости логарифма приведенного электросопротивления монокристаллов SmSe и SmTe от давления. Рассмотрим сначала изменения некоторых основных физических характеристик, сопровождающих изоморфный фазовый переход полупроводник-металл в SmS под действием всестороннего сжатия:

1. Удельное электросопротивление (ρ) образцов SmS с составами близкими к стехиометрическому при нормальных условиях ($T=300 \text{ K}$, $P=0.1 \text{ MPa}$) имеют

величины $\rho \approx (3.3 \div 5) \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. После фазового перехода в «металлической» фазе ($T=300 \text{ K}$, $P=0.65 \text{ GPa}$) $\rho \sim 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

2. Обратный фазовый переход при декомпрессии проходит с гистерезисом. Возвращение в исходную полупроводниковую фазу происходит при $P \approx 0.1 \div 0.15 \text{ GPa}$ и сопровождается разрушением образца.

3. Постоянная решетки моносulfида самария при нормальных условиях имеет величину $a=5.97 \text{ } \text{Å}$, после фазового перехода – $5.7 \text{ } \text{Å}$ при сохранении структурного типа NaCl [14] (более точно в [16]).

4. Изоструктурный фазовый переход под давлением сопровождается аномально большим изменением удельного объема. Отношение объемов элементарных ячеек «металлической» фазы SmS (при $P=0.65 \text{ GPa}$ и $T=300 \text{ K}$) и полупроводниковой ($P=0.1 \text{ MPa}$ и $T=300 \text{ K}$) составляет ≈ 0.87 [16].

5. Цвет образцов, подвергнутых фазовому переходу под давлением, меняется с черного на золотисто-желтый. По этой причине высокобарическую фазу SmS называют «золотой» [17].

Открытие изоморфного фазового перехода в моносulfиде самария под давлением стимулировало появление огромного числа экспериментальных и теоретических работ, посвященных как уточнению зонного строения SmS в полупроводниковой и «золотой» фазах, так и созданию теоретических моделей, способных дать адекватное описание этому, как оказалось, нетривиальному физическому феномену (см. [18]).

Прежде всего отметим работы [19-22], в которых проводилось изучение области гомогенности моносulfида самария. В процессе исследований было установлено, что моносulfид самария представляет собой одностороннюю непердельную фазу переменного состава, поскольку имеет широкую область гомогенности, которая допускает превышение до 4 ат.% Sm относительно стехиометрии и не распространяется в сторону избытка серы [19-22]. Из сопоставления экспериментальной и расчетной плотностей SmS можно заключить, что избыточный самарий может располагаться в междоузлиях кристаллической решетки (при этом появляется определенное количество ва-

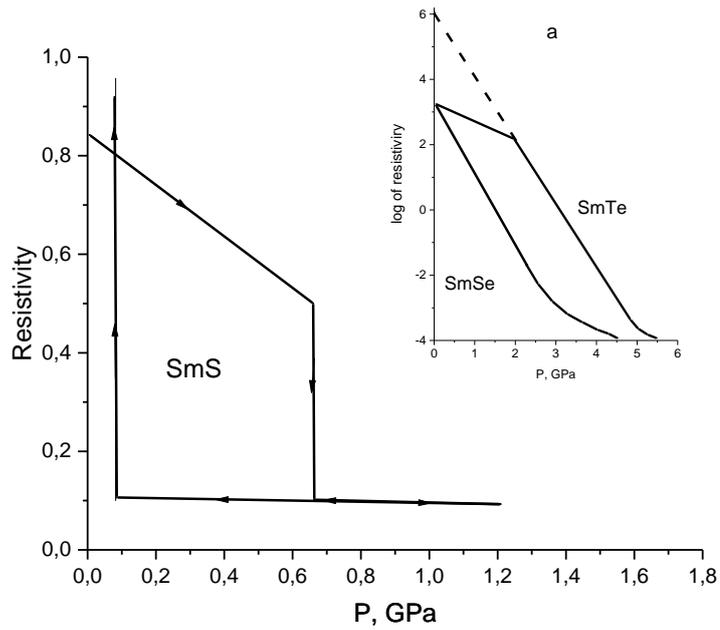


Рис.1.1. Барическая зависимость приведенного электросопротивления монокристалла SmS номинально стехиометрического состава [14,15].

а – барические зависимости логарифма электросопротивления монокристаллов SmSe и SmTe.

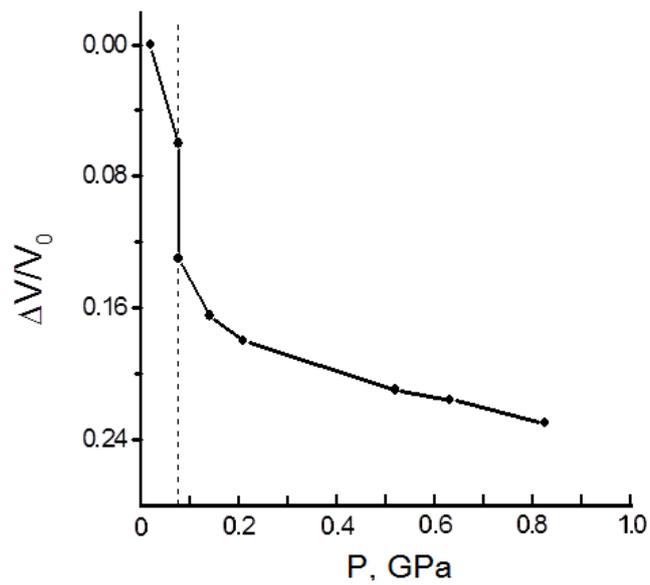


Рис. 1.2. Зависимость изменения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ от давления в SmS номинально стехиометрического состава при $T=300$ К [16].

кансий в подрешетке серы), или, что вполне допустимо, исходя из размерного фактора, катионы могут располагаться в вакансиях анионной подрешётки [23]. Реализуются, по-видимому, оба варианта. Избыточное количество самария в моносulfиде относительно стехиометрического состава существенным образом меняет электрофизические свойства последнего, и это находит свое экспериментальное подтверждение. На рис. 1.3, в качестве примера, приведены зависимости электропроводности σ (а) и термоэдс α (б) SmS от состава в области гомогенности [21]. В работе [24] показано, что монокристаллические образцы SmS, имеющие в пределах точности рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов стехиометрический состав могли, тем не менее, обладать как полупроводниковым, так и металлическим типом проводимости в температурной области 100÷300 К. Достоверное описание процессов электропереноса в SmS и понимание механизмов, приводящих к изоморфному фазовому переходу под давлением, предполагает знание особенностей строения его электронного зонного спектра. Известно несколько теоретических моделей, дающих некоторое представление о строении зонного спектра моносulfида самария. В [25] на основании известных экспериментальных данных спектроскопических исследований по изучению энергий активации электронов из свободных ионов самария и серы предложена полуколичественная модель строения зонного спектра SmS, полученная методом Борна-Габера. Основной вывод, к которому приходят авторы [25] заключается в том, что 4f-уровни катионов в моносulfиде самария расположены внутри запрещенной зоны, сама зона проводимости образована 6s- и 5d-состояниями ионов самария, причем последняя в кристаллическом поле решетки расщепляется на две 5d-подзоны: трижды вырожденную (без учета спинового вырождения) лежащую ниже по энергии 5d(t_{2g})-подзону и лежащую выше на ~ 0.1 eV дважды вырожденную (без учета спинового вырождения) 5d(e_g)-подзону. Валентная зона образована 3p-состояниями серы.

Модель строения зонного спектра моносulfида самария по методу

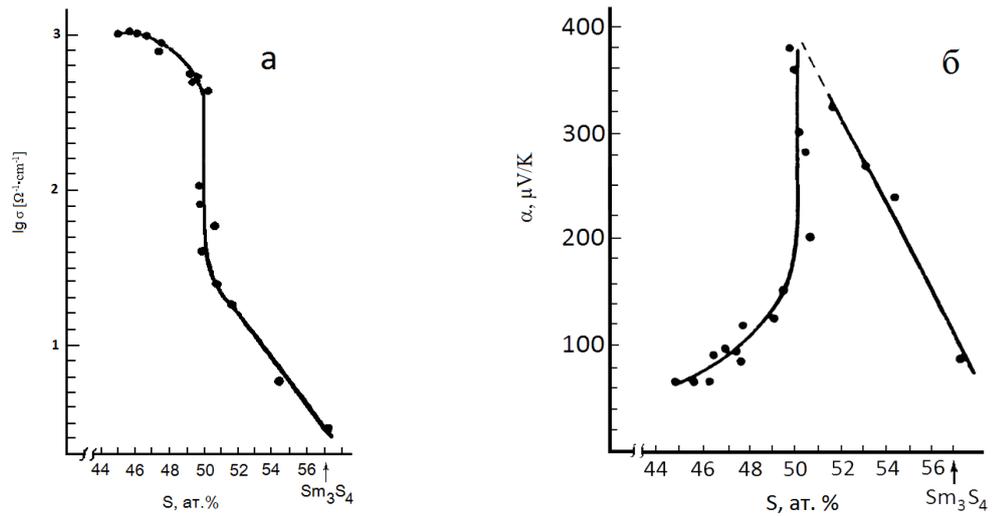


Рис. 1.3. Зависимости логарифма электропроводности (а) термоэдс (б) монокристаллов SmS от состава в области гомогенности [21].

Борна-Габера позволила авторам [26] предложить механизм фазового перехода полупроводник-металл в SmS по давлению. Суть его заключается в следующем: всестороннее сжатие, сохраняя кубическую симметрию кристаллической решетки материала, меняет только ее параметр в сторону уменьшения. В результате редукции параметра решетки внутрикристаллическое поле возрастает, что ведет к дальнейшему расщеплению (расхождению) по энергии $5d_{t2g}$ - и $5d_{eg}$ -подзон зоны проводимости. В конечном счете нижняя по энергии $5d_{t2g}$ -подзона пересекает $4f^6$ -уровни и происходит фазовый переход по типу $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d_{t2g}^1$. Эта логически непротиворечивая концепция не нашла экспериментального подтверждения, поскольку вскоре выяснилось, что фазовый переход в SmS под давлением происходит задолго до смыкания $4f$ -уровней с дном зоны проводимости [27]. С образцами SmSe и SmTe подобные эксперименты не проводились.

Исследование барических зависимостей электросопротивления и эффекта Холла монокристаллов SmS, отличающихся концентрациями электронов проводимости при нормальных условиях, установило следующую закономерность: величина критического давления фазового перехода повышается с ростом исходной концентрации свободных носителей тока в испытуемых образцах, однако сам фазовый переход в них происходит («запускается») при достижении некоторой единой критической концентрации носителей в зоне проводимости $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [28]. На основании вышеизложенных результатов в [29] было высказано предположение о двухступенчатом механизме фазового перехода моттовского типа в SmS под давлением: на первом этапе электроны в зоне проводимости с концентрацией $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ экранируют поля дефектов, вследствие чего локализованные на них электроны выталкиваются в зону проводимости, на втором этапе – резко возросшая концентрация электронов в зоне проводимости обеспечивает делокализацию $4f$ -электронов за счет экранирования поля ядер катионов регулярной кристаллической решетки и вызывает, тем самым, коллапс

последней. В работе [30], посвященной теоретическому обоснованию гипотезы [29] фазового превращения в моносulfиде самария под давлением, проводились расчеты дебаевского и борковского радиусов локализованных энергетических состояний, как примесных уровней с энергией активации ≈ 0.045 eV, так и 4f-уровней, включая, помимо основного ($J=0$), также и возбужденные ($J=1, 2$) состояния. Основная идея предлагаемой концентрационной модели заключается в том, что по мере роста концентрации электронов проводимости в SmS под давлением для определенной группы локализованных состояний наступает равенство их дебаевских и борковских радиусов, что влечет за собой делокализацию электронов с означенных уровней. Обращает на себя внимание, однако, то обстоятельство, что согласно предложенной модели, первый фазовый переход под давлением в SmS должен произойти при $P \approx 0.1 \div 0.15$ GPa, а это противоречит экспериментальным данным [14].

В работе [31] из первых принципов был проведен расчет зонной структуры моносulfиде самария методом присоединенных плоских волн для всех симметричных точек и направлений зоны Бриллюэна. Для энергии залегания 4f-уровней было получена величина $E_f = -0.23$ eV относительно дна зоны проводимости. В более поздней публикации [32] расчет зонной структуры монокалькогенидов самария позволил получить следующие значения для энергетического зазора между дном зоны проводимости и 4f⁶-уровнями: для SmS – 0.18 eV, для SmSe и SmTe – 0.47 eV и 0.67 eV, соответственно. Важно подчеркнуть, что рассматриваемые методы расчета электронного зонного спектра SmS оказались нечувствительны к выбору типа волновых функций катионов, образующих дно зоны проводимости (6s- или 5d).

Ответ на важный вопрос о ширине запрещенной зоны SmS (минимальное расстояние между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости) был получен из анализа данных экспериментальных исследований по измерению оптических констант (коэффициентов отражения, поглощения, а

также оптической плотности) в диапазоне энергий фотонов $0.5 \div 6.2$ eV полупроводниковой и металлической фаз объемных и пленочных образцов этого материала. Согласно результатам работ [25,33] ширина запрещенной зоны SmS оказалась равной $E_g \approx 2.3$ eV. Отсюда следует тот вывод, что собственная межзонная проводимость не может оказать существенного влияния на процессы электропереноса в моносulfиде самария при реально достижимых высоких температурах.

Прежде чем продолжить обзор литературных данных остановимся кратко на специфике применения оптических методов для исследования строения электронного зонного спектра моносulfиде самария. Характерная особенность исследования оптическими методами моносulfиде самария, как, впрочем, и других ионных редкоземельных полупроводников, заключается в наличии формальных препятствий для использования в построении зонной картины результатов оптических экспериментов, связанных с $4f^6(^7F_{j=0}) \rightarrow 4f^6(^7F_{j=1,2})$, $4f^6(^7F_{j=0}) \rightarrow 4f^5(^6H_j)5d(t_{2g}, e_g)$, $4f^6(^7F_{j=0}) \rightarrow 4f^5(^6F_j)5d(t_{2g}, e_g)$, $4f^6(^7F_{j=0}) \rightarrow 4f^5(^6P_j)5d(t_{2g}, e_g)$ и $4f^6(^7F_{j=0}) \rightarrow 4f^5(^6H_j)6s$ и т.д. переходами, поскольку последние запрещены правилами отбора внутри одной электронной конфигурации в свободном ионе [34] и становятся лишь слабо разрешенными под влиянием кристаллического поля в конденсированном состоянии. Исследование запрещенных в первом приближении оптических переходов встречает серьезные экспериментальные трудности, не говоря уже об аутентичной интерпретации полученных данных. В настоящем обзоре нет необходимости приводить принятые на основании оптических измерений ошибочные заключения отдельных авторов относительно строения зонного спектра SmS: данные факты имеют скорее исторический интерес и с ними можно ознакомиться, например, в обзоре [35].

Существенным для дальнейшего изложения представляется необходимость рассмотреть работы, содержащие полученные оптическими методами уникальные и верифицируемые сведения о зонном строении как

SmS, так и других монохалькогенидов Sm. Так, в работе [36] методами рамановской и инфракрасной (ИК) спектроскопии были проведены исследования оптических переходов между основным 7F_0 и первым возбужденным 7F_1 (триплет) состояниями иона Sm^{2+} в монохалькогенидах. В указанных соединениях переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ имеет место несколько ниже волнового числа 300 см^{-1} . Для SmS ИК-спектры получить не удалось, вследствие сильного поглощения электромагнитных волн в образце, но согласно данным по рамановскому рассеянию переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ в SmS соответствует значение волнового числа $247 \pm 3\text{ см}^{-1}$.

В работе [37] было проведено исследование спектров отражения монокристалла SmS в интервале волновых чисел $30 \div 700\text{ см}^{-1}$ и температурном диапазоне $50 \div 300\text{ К}$. В полученных спектрах в области волнового числа около 280 см^{-1} были зафиксированы особенности в виде трех пиков и одного плато, наиболее отчетливо проявившиеся при $T=50\text{ К}$. Вполне разумно было бы предположить, что указанные особенности соответствуют переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$, поскольку для свободного иона Sm^{2+} этим же переходам соответствует область $\sim 290\text{ см}^{-1}$, однако авторы [37] проявили сомнение в правильности такой аргументации, справедливо указывая на слабую температурную зависимость полученных спектральных аномалий.

В работе [38] проводилось исследование перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ (квинтет) в образцах моносulfида самария с различными отклонениями от стехиометрии в области гомогенности в широком диапазоне волновых чисел $5200 \div 380\text{ см}^{-1}$ и в интервале температур $300 \div 600\text{ К}$. В результате проведенных экспериментов в спектрах отражения были обнаружены пять пиков с энергиями, лежащими в области $1150 \div 880\text{ см}^{-1}$, положение которых слабо зависело от состава испытываемых образцов и температуры, при которой эти спектры записывались. Авторы [38] приводят убедительные аргументы в пользу того вывода, что выявленные аномалии в спектрах отражения в области $1150 \div 880\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ 4f-электронов катионов Sm^{2+} в моносulfиде. Волновые числа обнаруженных в спектрах при

комнатной температуре максимумов суть: $\nu_1=1119 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2=1034 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3=1011 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4=940 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_5=915 \text{ cm}^{-1}$.

Сложности изучения строения дна зоны проводимости и мультиплетности 4f-уровней моносulfида самария оптическими методами (запреты на произвольное изменение углового момента, экситонный характер возбужденных состояний в $5d_{12g}$ -подзоне зоны проводимости [35] и пр.) привели исследователей к тому выводу, что необходимая информация по устройству зонного спектра SmS может быть получена из анализа экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и явлениям электропереноса.

В полупроводниковом моносulfиде самария основное состояние двухвалентных катионов Sm^{2+} является немагнитным – 7F_0 ($J=0$), соответственно ни при каких температурах магнитное упорядочение в рассматриваемом материале не может быть достигнуто. Магнитные свойства подобных соединений, называемых ван-флековскими парамагнетиками, обуславливаются вышележащими по энергии мультиплетными уровнями с $J>0$. Отсюда следует, что их магнитная восприимчивость χ должна в высокотемпературной области уменьшаться с ростом температуры вследствие термического заполнения мультиплетов. При низких температурах χ выходит на некоторое постоянное значение, ибо тепловая активация электронов на уровни с $J>0$ мала и главную роль начинает играть эффект «смешивания» уровней $J=0$ (синглет) и $J=1$ (триплет) под действием внешнего магнитного поля (так называемый ван-флековский температурно-независимый вклад). Экспериментальные данные по изучению χ полупроводниковых SmX [10,39] находятся в хорошем согласии с теоретическими выкладками. Данные работы [40] по изучению ЭПР в SmS были использованы в [36] для расчета энергетического зазора перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ и сравнения его с таковым, полученным из спектров рамановского рассеяния. В единицах обратной длины волны величина энергии перехода оказалось равной 229 cm^{-1} ; авторы [36] считают это хорошим совпадением с измеренной ими величиной 247 cm^{-1} .

Вопрос о строении зоны проводимости полупроводникового SmS является едва ли не основным в решении задачи построения достоверной модели электронного зонного спектра этого соединения. Попытка ответить на этот вопрос была предпринята авторами работы [41] посредством измерений электро- и теплопроводности в температурной области $80 \div 900$ К монокристаллов SmS с различной исходной концентрацией электронов проводимости при нормальных условиях и анализа полученных в эксперименте, а также имеющихся в научной литературе на тот момент данных. В результате проведенной работы была предложена схема строения зоны проводимости указанного соединения, состоящая из двух подзон с различными эффективными массами плотностей состояний. При этом за основу была принята двузонная модель строения зоны проводимости переходных металлов, рассмотренная ранее в [42]: дно зоны проводимости образовано «легкими» s-состояниями, а «тяжелая» d-зона располагается выше по энергии. Энергетические минимумы обеих зон находятся в Γ -точке (в центре) зоны Бриллюэна (ЗБ). Отметим попутно, что в [42] ни о каком вырождении «тяжелой» d-зоны речи не идет. Существенным дополнительным условием модели [42] является отсутствие переноса заряда и тепловой энергии по d-подзоне и, таким образом, взаимодействие подзон сводится только к рассеянию носителей тока между ними.

На рис.1.4 приведена схема зонной структуры образца SmS с избытком самария в области гомогенности (состав $\text{Sm}_{1.015}\text{S}$) при $T = 500\text{K}$ [41]. По мнению авторов, эта схема применима для всей области гомогенности SmS, с тем различием, что для составов, близких к номинально стехиометрическому, уровень химического потенциала μ находится в s-зоне. Эффективные массы плотности состояний в s- и d-подзонах равны, соответственно, $m_s^* = 0.78m_0$; $m_d^* = 1.4m_0$. Схему строения дна зоны проводимости SmS, приведенную на рис.1.4, можно уже считать классической, и все же по работе [41] необходимо высказать ряд принципиальных замечаний:

1. Подзона $5d_{t2g}$ имеет трехкратное вырождение по угловому моменту, не учитывая спиновое вырождение, следовательно, оставаясь в рамках двузонной модели [41] SmS, в выражениях для электронной теплопроводности κ_e в [41] и числа Лоренца в [41] необходимо добавить фактор вырождения $g=3$ в слагаемые, описывающие «тяжелую» зону;

2. Изоэнергетические поверхности $5d_{t2g}$ -подзоны в ЗБ гранецентрированной кристаллической решетки представляют собой шесть полуэллипсоидов вращения, главные полуоси которых направлены вдоль направлений Δ ЗБ и обрываются в точках X на ее границах.¹⁾ Отсюда следует тот вывод, что все электронные межзонные переходы суть «непрямые», и на степень заполнения $5d_{t2g}$ -подзоны должно влиять электрон-фононное взаимодействие, которое в рамках принятых в [41] допущений невозможно учесть.

3. Величины эффективных масс плотностей состояний в «легкой» и «тяжелой» подзонах m_s^* и m_d^* , соответственно, взяты произвольно из работы [6], где соответствующие им значения определялись в приближении одной параболической зоны для разных механизмов рассеяния электронов проводимости: на акустических или оптических фононах.

4. Величины температурного сдвига $5d_{t2g}$ -подзоны и его производной по температуре относительно $4f^b$ -уровней, определенные оптическим методом в [26], опять же произвольно приписаны таковым, но уже относительно $6s$ -зоны, в то время как в упоминаемой работе последняя даже не рассматривалась.

В результате изложенных замечаний нельзя быть абсолютно уверенным, в том, что реальное взаиморасположение $5d_{t2g}$ -подзоны и $6s$ -зоны в SmS при нормальных условиях соответствует схеме, представленной на рис.1.3.

Следующая попытка выяснить структуру зоны проводимости полупро-

¹⁾ Зона Бриллюэна (ячейка Вигнера-Зейтца) кристаллической гранецентрированной кубической решетки представляет собой усеченный октаэдр. Направления Δ пересекают те площадки границы ЗБ, которые имеют форму квадратов, в центрах последних, обозначаемых как точки X.

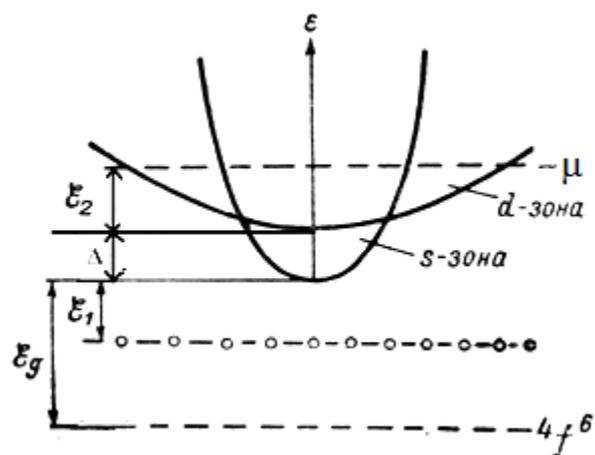


Рис. 1.4. Схематическое изображение дна зоны проводимости полупроводниковой модификации SmS [41]

– на рисунке приведены данные для образца состава $\text{Sm}_{1.015}\text{S}$. $T=500$ К, $\Delta=0.08$ eV, $\varepsilon_2=0.1$ eV, $\varepsilon_1 \sim 0.09$ eV; ε_1 связана с наличием примесей, $\varepsilon_g=0.23$ eV – глубина залегания 4f-уровней.

водниковой фазы SmS при комнатной температуре и ниже была предпринята в работе [43]. Авторы полагали, «что если зона проводимости SmS образована $5d(t_{2g})$ -орбиталями ионов Sm^{2+} и теми или иными орбиталями ионов S^{2-} (прямое перекрытие $5d(t_{2g})$ -орбиталей даже соседних ионов Sm^{2+} малó для создания зоны заметной ширины), то каждая из трех $5d(t_{2g})$ -подзон должна обладать анизотропной эффективной массой (ЭМ) и анизотропным деформационным потенциалом (ДП). Для выделения одной из трех эквивалентных (...пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием, которое может частично снять вырождение) $5d(t_{2g})$ -подзон необходимо создать искусственную анизотропию...» (цитата из [43]) путем одноосного сжатия монокристалла моносulfида самария в определенном направлении.

Под одноосной нагрузкой и без оной в образце SmS в [43] измерялись электропроводность σ и коэффициент Холла R_h при температурах от 77 К до 300 К. При этом рассматривалась следующая альтернатива: либо в отсутствие деформаций зона проводимости полупроводникового SmS изотропная - s-типа с дном в точке Γ ЗБ, либо она - анизотропная трехкратно вырожденная $5d(t_{2g})$ -типа с дном опять же в центре ЗБ. В последнем случае по мысли авторов одноосное сжатие испытуемого образца в кристаллографическом направлении [100] должно привести к отщеплению одной (или двух) из трех $5d(t_{2g})$ -подзон (sic!), что, в свою очередь, должно проявиться в различиях значений производных по давлению продольной σ_l и поперечной σ_t удельных электропроводностей. Поскольку отношение $\partial\sigma_l/\partial P:\partial\sigma_t/\partial P=m_l:m_t$, где m_l и m_t – продольная и поперечная эффективные массы $5d(t_{2g})$ -подзон, оказалось равным единице ($m_l:m_t=1$) во всем исследованном температурном диапазоне, в [43] был сделан вывод об изотропности эффективной массы в SmS.

Обратим внимание на своеобразное понимание авторами [43] особенностей строения $5d(t_{2g})$ -подзоны SmS. Для них это подобная [41] «тяжелая» d-зона, поскольку ее минимум находится в центре ЗБ, только трехкратно вырожденная, изоэнергетические поверхности которой представляют собой эллипсоиды вращения с главной осью, добавим от себя, направленной

в неопределенном направлении ЗБ. Однако необходимо указать, что группа симметрии эллипсоида не является подгруппой группы симметрии куба, и, следовательно, «вписать» такую конструкцию $5d(t_{2g})$ -зоны в ячейку Вигнера-Зейтца гранецентрированной кубической решетки принципиально невозможно. По этой причине далее рассматривать особенности процессов электропереноса в SmS в рамках модели [43] нецелесообразно. Отметим только, что даже в том случае, если дно зоны проводимости SmX образовано $5d_{12g}$ -волновыми функциями катионов (в гибридизации или без с p-волновыми функциями анионов халькогена) результаты экспериментов с одноосным сжатием, подобные [43], все равно будут «свидетельствовать» об изотропности эффективной массы в этих соединениях.

Рассмотрим еще одну статью [44], в которой представлены результаты исследования спектров отражения и поглощения при комнатной температуре тонких полупроводниковых пленок SmS на различных подложках в оптическом диапазоне $0.06 \div 2.3$ eV. Задача работы заключалась в исследованиях тонкой структуры спектров отражения и поглощения материала пленок, связанная с расщеплением начальных и конечных электронных состояний. Основные выводы из результатов работы заключаются в том, что минимум зоны проводимости в моносulfиде самария образован $4f^6b_s$ -состояниями, а разрешенные во втором порядке малости (за счет неравенства нулю членов второго порядка в разложении матричного элемента перехода по волновому вектору вблизи нулевой точки) прямые переходы $f \rightarrow s$ формируют край поглощения. Для энергии указанного перехода в работе была получена величина 0.15 eV, которая заметно меньше, чем привычные 0.23 eV. По мнению авторов, причина здесь в том, что «в край спектра поглощения вносят вклад искажения зоны проводимости, вызванные различными дефектами решетки» (цитата из [44]). Действительно, исследования процессов электропереноса в тонких полупроводниковых пленках SmS [45-47] указывают на сложный спектр локализованных состояний вблизи дна зоны проводимости. Поэтому есть все основания полагать, что в тонких пленках

моносulfида самария дефекты решетки различной природы формируют под дном зоны проводимости примесную зону. Энергия переходов электронов с 4f-уровней в примесную зону заметно ниже, чем таковая в зону проводимости SmS.

Обратимся теперь к статье [48], в которой авторы на основании исследований отражения света монокристаллами SmX в диапазоне энергий 0.03÷12 eV (при T=300 K), а для высокобарической фазы моносulfида самария дополнительно и в интервале температур 4.2÷300 K, предложили зонные схемы полупроводниковых фаз монохалькогенидов самария и «золотой» фазы SmS (см. рис.1.5 а, б), декларативно принимая 5d_{12g}-модель строения дна зоны проводимости (для «золотой» SmS – в гибридизации с 4f⁶-состояниями). Поскольку до сих пор тип строения дна зоны проводимости SmX однозначно не установлен, схемы электронных зонных спектров полупроводниковых фаз халькогенидов самария (см. рис.1.5 а), также как таковую, приведенную на рис.1.4, можно считать каноническими.

Несколько слов следует уделить электрофизическим свойствам моноселенида и монотеллурида самария. Полупроводниковый характер процессов электропереноса в указанных соединениях был установлен в работе [49], там же приведены данные по их удельному электросопротивлению (ρ) при температуре T=25°C и атмосферном давлении: $\rho \approx 2000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ для обоих соединений. Отдельно для SmSe приведены графики зависимости удельного электросопротивления (в логарифмическом масштабе) нескольких образцов от абсолютной обратной температуры ($T^{-1} \text{ K}^{-1}$) в интервале (800 ÷ -50)°C.

В работах [50,51] при исследовании пьезосопротивления и пьезо-холл эффекта монокристаллов моноселенида и монотеллурида самария проводилась аттестация испытуемых образцов и при этом были получены следующие их характеристики. Для SmSe: постоянная решетки $a=6.196 \text{ } \text{Å}$, электропроводность $\sigma=(1.5\div 2.7) \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и концентрация электронов проводимости $n=(1.3\div 2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, подвижность носителей тока $u_e=15 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ при нормальных условиях. Для SmTe: постоянная решетки $a=6.595 \text{ } \text{Å}$, $\sigma=2.1 \cdot 10^{-4}$

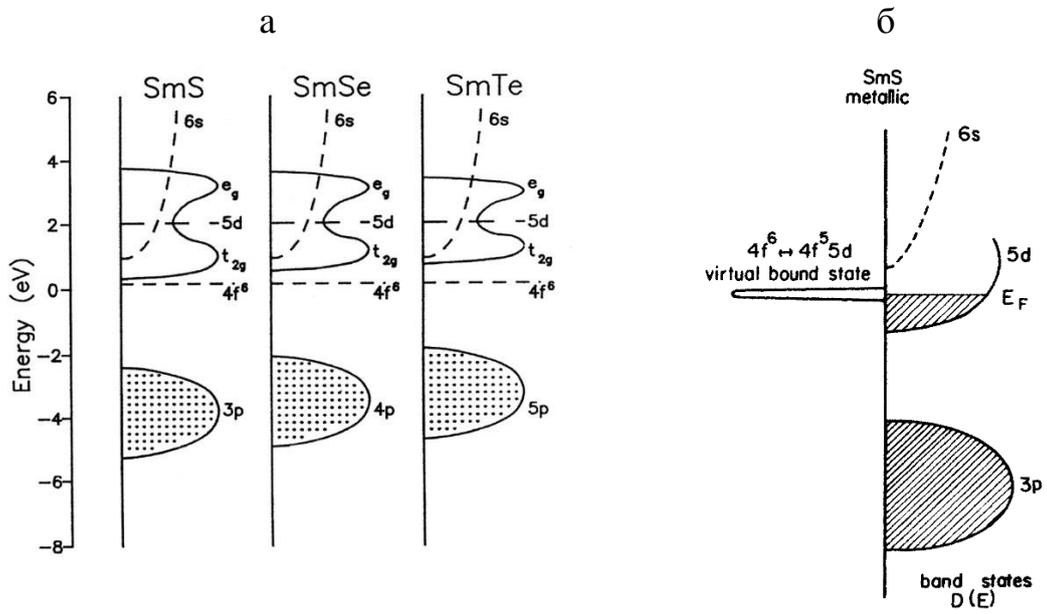


Рис.1.5. Схемы электронных зонных спектров полупроводниковых фаз монохалькогенидов самария (а) и «золотой» фазы SmS (b) при $T=300$ К [48].

$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, концентрация дырок (р-тип проводимости) $p=1.2\cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, подвижность $\mu_p=0.1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при нормальных условиях.

На основании проведенных исследований электропереноса при одноосном сжатии в работах [50,51] был сделан вывод о сферически симметричном строении дна зоны проводимости в SmSe, однако приведенные в них доказательства в свете изложенного выше вызывают определенные сомнения. Более подробная информация относительно характера процессов электропереноса в SmSe и SmTe содержится в [1]. Так, в отличие от SmS, обладающего при нормальных условиях n-типом проводимости, моноселенид и монотеллурид самария могут быть получены как с n-, так и р-типом проводимости. Более того, стехиометрический SmTe всегда обладает р-типом проводимости.

В заключение этой части обзора необходимо констатировать, что вопрос о строении дна зоны проводимости SmX к началу настоящих исследований не был окончательно решен.

Исследование влияния одноосного сжатия на электросопротивление R и константу Холла R_H полупроводниковых монокристаллов SmS в температурной области 77÷300 К позволило обнаружить в указанном соединении весьма значительные тензорезистивный и пьезо-Холл эффекты [43]. Исследования по изучению тензорезистивного эффекта в SmS были продолжены в работе [52]. В результате проведенных в [52] экспериментов по измерению электросопротивления под нагрузкой при $T=80\text{ K}$ одного и того же образца моносulfида самария, последовательно ограненного в кристаллографических направлениях [100], [110] и [111], были рассчитаны соответствующие этим направлениям коэффициенты тензосопротивления, с использованием в расчетах литературных данных по упругим константам SmS из [53]. К слову сказать, величины упругих констант SmS в [53] были получены при $T=300\text{ K}$, следовательно, их значения при $T=80\text{ K}$ не известны, что, в принципе, могло внести в данные по коэффициентам тензосопротивления в работе [52] неопределенную погрешность.

Физической причиной большого по величине тензорезистивного эффекта (и пьезо-Холл эффекта) по мнению авторов [43] является наличие в запрещенной зоне SmS примесных донорных уровней с глубиной залегания $E_i = -(0.045 \pm 0.005)$ eV относительно дна зоны проводимости (в более поздней работе [54] погрешность в определении положения примесного уровня была уже увеличена в три раза – до ± 0.015) и концентрацией $N_i = (1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{21}$ cm⁻³. Барический сдвиг таких примесных донорных уровней согласно [54] достигает величины ≈ 105 meV/GPa (при перерасчете на всестороннее сжатие).

Природа уровней E_i обсуждалась в работе [23]. На основании данных [23] о наличии включений фазы Sm₃S₄ (практически неизбежном) в количестве до ~ 1 vol.% в образцах SmS и пикнометрических исследований последних в области гомогенности при нормальных условиях было показано, что катионы Sm²⁺ при небольшом отклонении состава образца от стехиометрии располагаются в вакансиях подрешетки серы. С этими избыточными атомами самария и связана энергия активации E_i , монотонно убывающая до нуля по мере роста их концентрации [1,21,23]. Обращение в ноль энергии активации E_i достигается в составе с 50.4 at.% Sm, и далее с ростом концентрации Sm неактивационный характер электропроводности в моносulfиде сохраняется. Предельная концентрация избыточных катионов самария, при которых энергия активации E_i становится равной нулю $N_i \sim 4 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. Образцы SmS с металлическим типом проводимости при нормальных условиях принято называть «квазиметаллическими» [24].

Уточнение модели строения зонного спектра в монокристаллах SmS, обладающих полупроводниковым и металлическим типом проводимости, проводилось в работе [24] посредством исследования в них процессов электропереноса – электропроводности, постоянной Холла и термоэдс в температурном диапазоне 100–300 К с последующей статистической обработкой полученных экспериментальных и расчетных модельных данных. Результаты исследования показали, что в рамках принятой в [24] модели зонного спектра SmS, включающего параболическую зону с эффективной

массой плотности состояний равной массе свободного электрона m_0 , энергетические уровни $4f^6$ -электронов с энергией -0.23 eV относительно дна зоны проводимости с концентрацией $\approx 1.8 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} , донорные центры с энергией -0.045 eV относительно дна зоны проводимости с концентрацией $\sim 10^{20}$ cm^{-3} и, кроме того, акцепторные уровни, частично компенсирующие эти доноры, во всех типах испытываемых образцов можно непротиворечивым образом описать температурные зависимости указанных коэффициентов электропереноса с привлечением двух механизмов рассеяния электронов проводимости: на акустических фононах и заряженных дефектах в интервале температур $100 \div 300$ К. Электронные структуры «квазиметаллического» (а) и полупроводникового (б) моносulfида самария представлены на рис.1.6 [24].

К сожалению, модель зонного спектра SmS [24] также не свободна от недостатков. Во-первых, примесные и $4f$ -уровни рассматриваются в [24] как водородоподобные, в то время как уже в ранее опубликованных обзорных статьях [35,55] прямо утверждается, что «их нельзя рассматривать как обычные мелкие доноры, так как волновая функция f -электрона ... несколько не напоминает водородоподобную волновую функцию» (цитата из [35]). Во-вторых, авторы принципиально ограничили низкотемпературную область применимости предложенной модели зонного спектра SmS температурой $T=100$ К, поскольку не в состоянии были объяснить аномальное поведение его кинетических коэффициентов при более низких температурах – смену знака коэффициента Холла и поперечного магнетосопротивления, а также огромную величину последнего [56]. Единственная попытка дать теоретическое объяснение поведения вышеуказанных кинетических коэффициентов SmS на качественном уровне была предпринята в работе [57]. Представлять объяснения авторов работы наблюдаемым эффектам не имеет смысла, поскольку как станет ясно из дальнейшего, исследования с SmS в низкотемпературной области проводились с существенно «двухфазными» образцами (строго говоря – трехфазными образцами, однако, третью, слабопроводящую

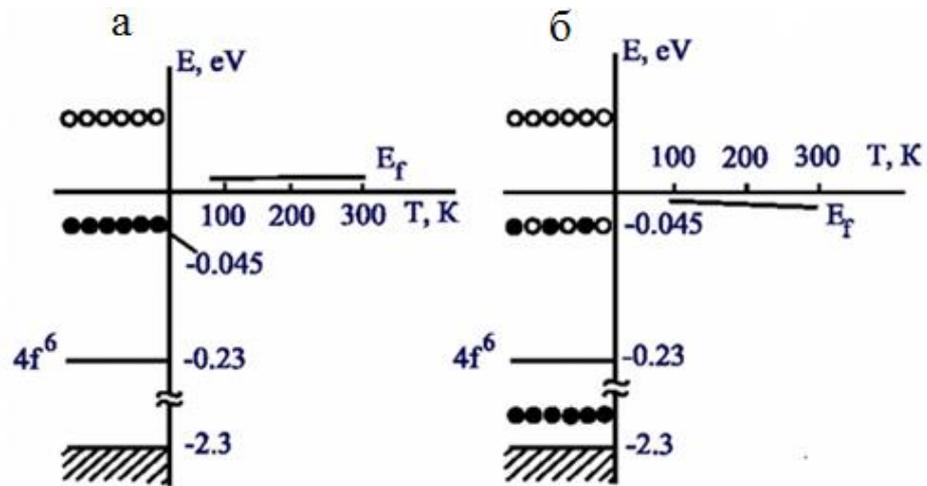


Рис.1.6. Электронное строение и температурные зависимости энергии Ферми (E_f) квазиметаллического (а) и полупроводникового (б) SmS [24]

- начало отсчета энергии – дно зоны проводимости;
- занятые состояния – темные кружки, свободные – светлые кружки;
- положение свободных донорных уровней в зоне проводимости и занятых акцепторных уровней дано предположительно.

при низких температурах фазу Sm_3S_4 [55], можно не учитывать), из которых первая, основная – полупроводниковая фаза, а вторая - высокопроводящая, она же «золотая» или «металлическая» фаза SmS , возникающая на поверхности испытуемых образцов в процессе их подготовки к экспериментам.

Исследования температурных зависимостей удельных электросопротивления (ρ) и теплоемкости (C) монокристаллов SmS [58] обнаружили в низкотемпературной области аномалии в их поведении: при $T < 30$ К скорость роста ρ резко снижается при охлаждении образца с тенденцией выхода зависимости $\rho(T)$ на насыщение, а зависимость удельной теплоемкости от температуры $C(T)$ имеет аномально большой ($125 \div 150$ мДж/моль·К) и резкий максимум при температурах $1 \div 3$ К. После травления образцов раствором азотной кислоты указанные особенности исчезли. Отсюда следует тот вывод, что «золотая» фаза SmS , присутствующая на поверхности испытуемого образца, благодаря своим необычным физическим свойствам, существенно искажает результаты экспериментальных исследований тепловых и электрических свойств полупроводниковой фазы в области низких температур.

Высокобарическая или «золотая» фаза SmS обладает уникальными физическими свойствами, которые в корне отличают ее от моносльфидов трехвалентных РЗЭ, характеризующихся металлическим типом проводимости. Весьма скоро после открытия фазового перехода в SmS под давлением из печати выходит статья [59], в которой авторы сообщают об отсутствии магнитного упорядочения в «золотой» фазе SmS вплоть до 0.4 К, в то время как катион Sm^{3+} имеет магнитную конфигурацию $^6\text{H}_{5/2}$. По аналогии с SmB_6 (см. ниже) в работе высказывается предположение о наличии нецелочисленной валентности у катионов в «золотой» фазе SmS .

В публикациях [15,60] было показано, что значения параметров кристаллических решеток высокобарических фаз монохалькогенидов самария, полученных после прохождения в последних фазовых переходов, оказываются больше, чем следовало ожидать для соответствующих

трёхвалентных соединений Sm^{3+}X . Предполагаемая постоянная кристаллической решетки гипотетического трехвалентного SmS , например, была рассчитана как арифметическое среднее между соответствующими параметрами решеток моносulfидов Nd и Gd , и ее величина составила ≈ 5.62 Å (см.рис.1.7).

Моноселенид и монотеллурид самария испытывают под давлением непрерывные фазовые превращения ²⁾, и, согласно не очень точным данным [13,14], эти последние завершаются в них соответственно при ~ 4.5 GPa и ~ 6.0 GPa. Отсюда путем несложных расчетов в [16] были получены оценки средней валентности катионов ν для всех монохалькогенидов Sm : $2.8+$, $2.76+$ и $2.66+$ для SmS , SmSe и SmTe , соответственно. Валентное состояние катионов в SmS под давлением $P=0.9$ GPa и $T=300$ K было определено также в [62,63] методом смещения рентгеновских K-линий и оказалось равным 2.62 ± 0.03 . В качестве примера рассмотрим еще один частный случай, заслуживающий внимания, - данные работы [64], в которой методом абсорбционной рентгеновской L_{III}-спектроскопии при $T=77$ K изучалось под давлением до 7 GPa валентное состояние катионов Sm в SmSe . Из результатов работы следует, что интервал аномально высокой сжимаемости в моноселениде самария охватывает диапазон давлений от 2.8 GPa до 5.0 GPa, валентность катионов при этом изменяется от $2+$ до $\approx 2.6+$.

В этом месте необходимо сделать небольшое отступление. Дело в том, что основная проблема теоретического описания механизма промежуточной валентности в испытываемых материалах заключается в выборе для них аутентичной модели: статической или динамической. Если первая предполагает наличие в решетке кристалла катионов исследуемого элемента с четко

²⁾ Монохалькогениды самария претерпевают под действием всестороннего сжатия до 50 GPa по 2 фазовых превращения [61]. Наибольший интерес представляют первые из них - изоморфные, поскольку именно они связаны с переходом катионов в состояние с промежуточной валентностью.

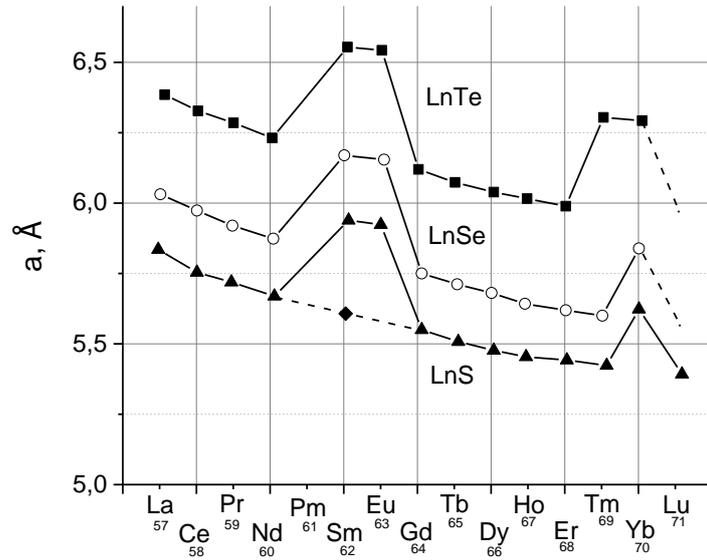


Рис.1.7. Зависимость постоянной решетки монотеллуридов, моноселенидов и моносulfидов лантаноидов (LnTe, LnSe, LnS, соответственно) от их порядкового номера в периодической системе элементов [1]

◆ — постоянная кристаллической решетки гипотетической «металлической» модификации Sm^{3+}S $a_{\text{me}} \approx 5.62 \text{ \AA}$.

определенными валентностями, скажем $2+$ и $3+$ (или $3+$ и $4+$), то вторая предусматривает нахождение катионов в обоих валентных состояниях и флуктуации между последними с высокой частотой. В первой модели валентность определяется усреднением по всем катионам, во второй – соотношением времен, проводимых каждым катионом в каждом из двух возможных состояний, то есть как усредненная по времени валентность одного катиона. Для рассматриваемых в настоящей работе соединений Sm, Eu, Tm, Yb и металлического Yb вопрос о выборе модели ПВ был решен экспериментальными методами.

В исследованиях валентного состояний катионов в соединениях с ПВ РЗЭ в настоящее время широко используется фотоэлектронная (XPS) и рентгеновская абсорбционная (XAS) спектроскопии [65-67] время акта взаимодействия электронной подсистемы катиона с квантом рентгеновского излучения составляет $\sim 10^{-19}$ s, что дает возможность наблюдать оба типа зарядовых состояний последнего: RE^{2+} и RE^{3+} (для некоторых соединений RE^{3+} и RE^{4+}). В экспериментах по исследованию эффекта Мессбауэра [68,69] время взаимодействия всей атомной системы исследуемого материала с излучением составляет $\sim 10^{-9}$ s и валентность катионов РЗЭ принимает некоторое среднее значение между $2+$ и $3+$ (или между $3+$ и $4+$). Два вида указанных экспериментов позволили исключить из рассмотрения статическую модель ПВ в халькогенидах и гекаборидах Sm, Eu, Tm, Yb (но не в их твердых растворах с другими элементами) и в металлическом Yb. Экспериментально было установлено [70], что время флуктуации катионов между двумя валентными состояниями составляет $\sim 10^{-13}$ s.

Обратим теперь внимание на такой важный аспект спектрометрических исследований систем РЗЭ с ПВ, как не связанная с измерительной аппаратурой погрешность результатов измерений. К существенным недостаткам упомянутых выше методов XPS и XAS следует отнести трудности в интерпретации полученных экспериментальных данных вследствие их неоднозначности, обусловленной неконтролируемыми эффектами много-

кратной ионизации (в методе XPS) и конечного состояния (в методе XAS) (см., например, [71,72]). Наличие указанных побочных эффектов приводит, например, к тому, что в спектрах интерметаллических соединений La, энергия 4f-уровней которого намного превышает уровень химического потенциала (поскольку 4f-оболочка пуста), наблюдают до $\sim 0.4 \text{ e}^-/\text{at.La}$ [73]. Выход из данной ситуации заключается в поиске методов верификации, а именно: сравнение экспериментальных данных с таковыми, полученными альтернативными методами, например, методом смещения рентгеновских К-линий (см. обзор [74]) или упругого ядерного рассеяния синхротронного излучения (NFS) [75].

Вернемся, однако, к рассмотрению свойств высокобарических фаз (фазы с промежуточной валентностью) SmX. Внешне, по цвету, они весьма похожи на металлы [17,76]: после фазового перехода SmS, как было уже сказано выше, имеет золотисто-желтый цвет, SmSe - ярко-медный (bright-copper), SmTe – пурпурный (deep-purple – не рок-группа!). ПВ-фазы SmX обладают достаточно высокой электропроводностью металлического типа (на уровне «плохих» металлов) в широком интервале температур, однако ниже температуры жидкого азота и вплоть до $2\div 3 \text{ K}$ у них наблюдается характерный для полупроводников рост удельного электросопротивления [76-78]. С некоторой степенью условности их можно назвать узкозонными полупроводниками с дробным числом электронов «валентной зоны» в основном состоянии на ячейку Вигнера-Зейтца.

Исследования спектров отражения [79] «золотой» фазы SmS в области энергий 10^{-3} - 10 eV при $T=9 \text{ K}$ позволили получить важную информацию о структуре электронных состояний указанного материала и предложить следующую их модель. Вблизи уровня химического потенциала μ выше и ниже по энергии располагаются пики с высокой плотностью ($\sim 1200 \text{ 1/Ry}\cdot\text{cell}$) f-подобных состояний, прорезанные узкой энергетической псевдощелью, величина которой составляет несколько миллиэлектронвольт $\approx 7 \text{ meV}$ (см. рис. 1.8), в силу чего она заметна только при весьма низких температурах. Согласно [80] эффективная масса электронов проводимости в пиках плотности

состояний $m^* \sim (150 \div 360) \cdot m_e$. Следует напомнить, что характерные для d-зон плотности энергетических состояний $\rho(\epsilon) \sim 50 \text{ 1/Ry} \cdot \text{cell}$, а эффективные массы свободных носителей тока в них $m^* \sim 1.5 \cdot m_e$. Подтверждением сказанному могут служить данные по исследованию низкотемпературной теплоемкости ПВ-фазы SmS [81]. Согласно этой работе при $T < 4 \text{ K}$ $dC_p/dT \approx 145 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$, в то время как для полупроводниковой фазы величина dC_p/dT не превышает $7 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$. Аномально высокий вклад электронной составляющей в суммарную теплоемкость высокобарической фазы SmS при низких температурах подтверждает наличие пиков гигантской плотности электронных состояний на уровне химического потенциала. С сожалением приходится констатировать, что механизм возникновения запрещенной энергетической псевдо-щели в СПВ-фазе SmS до настоящего времени окончательно так и не установлен. Дело в том, что выводы работы [81] относительно особенностей строения электронного зонного спектра в «золотой» фазе SmS вблизи уровня химического потенциала основаны на одной из возможных моделей реализации СПВ катионов, так называемой, «гибридизационной» [79,80], согласно которой волновая функция электрона проводимости строится как суперпозиция локализованной функции f-состояния и зонной блоховской 5d-состояния. Теоретико- групповой анализ воздействия кристаллического поля гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) высокобарической фазы моносульфида самария на локализованную 4f- и зонную 5d-волновые функции показывает невозможность их гибридизации (вследствие противоположной четности) в точках Γ и X ЗБ (ячейка Вигнера-Зейтца в данном случае представляет собой усеченный октаэдр) [82]. Именно на этом основании в [79,80] сделан вывод о формировании в зонном спектре «золотой» фазы SmS псевдо-щели.

Альтернативный подход к описанию фазового перехода в SmS под давлением [83] основывается на том предположении, что в условиях комнатной температуры (и ниже) только незначительная часть термически активированных 4f-электронов (~ 0.1 электрон на катион) попадает непосредственно в 5d-зону проводимости, занимая состояния вблизи ее дна, остальные

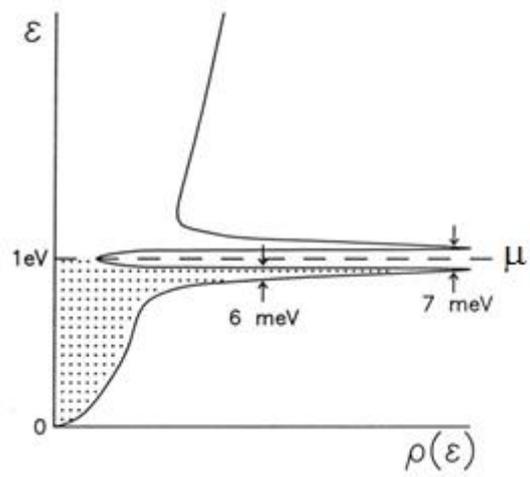


Рис.1.8. Схематическое изображение плотности электронных состояний $\rho(\varepsilon)$ в «золотой» фазе SmS [80].

же остаются существенно локализованными вблизи ионов Sm, формируя экситонные состояния. Волновые функции термоактивированных из основного состояния, но все еще локализованных электронов, строятся путем гибридизации волновых функций соседних с f-дыркой 5d-состояний с долей исходного 4f-состояния [83-85]. В рамках рассматриваемой модели зонного спектра «золотая» фаза SmS вблизи точки фазового перехода представляет собой экситонный изолятор. Таким образом, можно констатировать дуализм в интерпретации основного состояния высокобарической фазы моносульфида самария, который так и не разрешен по настоящее время.

Полупроводниковый характер температурных зависимостей электропроводности σ «металлических» фаз SmX стимулировал проведение исследований этого кинетического коэффициента под давлением при низких температурах с целью определения области стабильности СПВ катионов. В 1981 году практически одновременно были опубликованы работы [76-78], в которых при давлениях $P > 2$ GPa для SmS и $P > 10$ GPa для SmSe (только в [76]) на изобарах температурных зависимостей электросопротивления (от 300 до 1.5 K) наблюдался переход от полупроводникового к металлическому типу проводимости. Интерпретация подобного поведения σ вызвала определенные трудности, поскольку, с одной стороны, согласно [58,59] катионы в SmS не могут при указанных давлениях находиться в трехвалентном состоянии в виду отсутствия в соединении признаков магнитного упорядочения вплоть до 0.4 K, а, с другой стороны, данные по эффекту Холла [78] при $T=4.2$ K и $P=1$ GPa позволили оценить концентрацию свободных носителей тока как $\sim 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, что соответствует 1 e⁻/cation. Последний аргумент оказался для авторов [77] решающим, чтобы прийти к заключению о переходе всех катионов в SmS в трехвалентное состояние под действием всестороннего сжатия $P > 2$ GPa. Отсутствие при этом магнитного порядка в SmS они объяснили полным экранированием магнитных моментов ионов Sm³⁺ электронами проводимости. Здесь невозможно не привести цитату из заключения упомянутой статьи с ее дословным переводом: «Our experiments confirm that the normal trivalent valence state with a vanishing Kondo like resistivity term is far to be reached at 27.5 kbar. / Наши эксперименты подтверждают, что нормальное трехвалентное состояние

с исчезающе малым кондовским членом в сопротивлении при 27.5 кбар далеко не достигнуто». Комментарии, как говорится, излишни.

Необходимо обратить внимание на экспериментально установленный факт высокой устойчивости узкой запрещенной энергетической щели «золотой» фазы SmS к изменению параметра кристаллической решетки под давлением (можно назвать это также барической устойчивостью), которая, впрочем, имеет достаточно простое объяснение. При пересечении 4f-уровней с дном 5d_{t_{2g}}-подзоны зоны проводимости начинается переход электронов с 4f-уровней в эту подзону. По мере опускания дна 5d_{t_{2g}}-подзоны в ней оказывается все больше вакантных состояний с энергией, меньшей чем энергия 4f-электронов, что обуславливает постепенное «перетекание» последних в 5d-зонные состояния и, соответственно, опустошение 4f-уровней. По порядку величины скорость опускания дна 5d_{t_{2g}}-подзоны составляет ~0.1 eV/GPa [25], следовательно, чтобы она могла вместить ~1 e⁻/cell (это соответствует ширине зоны ~1 eV) требуется давление ~10 GPa. Можно констатировать, что это весьма грубая оценка, которая не учитывает изменение упругих свойств кристаллической решетки по мере заполнения 5d-зоны проводимости электронами с 4f-уровней. Такая же оценка величины давления перехода (~10 GPa) катионов в SmS в трехвалентное состояние без резкого скачка была получена в [59] путем экстраполяции барической зависимости сжимаемости SmS к значениям таковой, характерной для трехвалентных соединений типа GdS.

В процессе смещения энергетических зон под давлением вплоть до их смыкания уровень химического потенциала μ остается внутри запрещенной энергетической щели (или псевдо-щели). Более того, после закрытия активационной щели он будет оставаться в области пика плотности состояний (или f-резонанса) вплоть до полного опустошения 4f-уровней.

В заключение остается только заметить, что измерение валентности катионов в исследуемом соединении по величине удельного объема и его барической производной дает приемлемые результаты лишь в том случае, когда ПВ достаточно далека от целочисленного значения, а при малых

отклонениях (к примеру, 2.98+ и 3.00+) отличить таким методом валентности практически невозможно.

1.2. Твердые растворы на основе SmS, легированного Gd и Tm

Одним из широко применяемых методов стабилизации СПВ катионов в моносульфиде самария при $T=300$ К и $P=0.1$ МПа состоит в частичном замещении последнего трехвалентными ионами РЗЭ меньшего радиуса, то есть образование твердых растворов $\text{SmS-Ln}^{3+}\text{S}$ [86]. Идея метода весьма проста и заключается в создании в соединении, путем подбора концентрации допирующей компоненты (Ln^{3+}), эффективного «химического пресса», удерживающего ионы Sm в СПВ при нормальных условиях. Такой способ стабилизации СПВ безусловно не эквивалентен гидростатическому сжатию, поскольку, во-первых, создает в исследуемом материале негомогенную ПВ, и, во-вторых, повышает концентрацию электронов в зоне проводимости [86,87]. Последнее обстоятельство, впрочем, оказалось весьма существенным для инициации перехода ионов Sm в СПВ в рассматриваемых материалах: эксперименты показали, что «химическое сжатие» в чистом виде, путем замещения Sm на меньшие по размерам двухвалентные ионы Yb, Ca без добавления электронов в зону проводимости, не приводит к образованию СПВ Sm [88]. В твердых растворах системы SmS-EuS постоянная решетки остается практически неизменной во всей области составов ($a_{\text{SmS}} = 5.57$ Å, $a_{\text{EuS}}=5.96$ Å [89] при нормальных условиях), и, тем не менее, в отсутствие электронов проводимости образования СПВ-фазы Sm также не происходит. В любом случае можно с уверенностью констатировать, что твердые растворы SmS как с трехвалентными РЗЭ, так и с другими компонентами, как то: с двухвалентными металлами Eu, Yb и Ca, халькогенами Se и Te, пниктидом As, актиноидом Th (см.[34]) представляют собой весьма интересные объекты для исследований и перспективные материалы для практических применений. Вернемся, однако, к рассмотрению физических свойств твердых растворов на основе SmS с трехвалентными РЗЭ: $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$).

В них наблюдается три вида фазовых переходов:

1. Концентрационный: при определенном содержании Ln^{3+} (обычно в районе $x_{кр}=0.16-0.25$) происходит резкое уменьшение постоянной кристаллической решетки (до $a=5.7 \text{ \AA}$) и изменение ряда других свойств [86,90]. Так, цвет образца меняется с черного на золотисто-желтый, наблюдаются аномалии теплового расширения (вплоть до смены знака), ионы Sm в «золотой» фазе так же, как и в высокобарической фазе SmS приобретает нецелочисленную валентность; как правило, резко изменяются транспортные свойства, магнитная восприимчивость. Тип кристаллической структуры ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) сохраняется.

2. Температурные фазовые переходы: таковых два и для удобства изложения их можно обозначить как «низкотемпературный» и «высокотемпературный». Оба перехода характерны лишь для «золотой» фазы твердого раствора с составом допирующей компоненты x , близким к $x_{кр}$ (см. [90]). Низкотемпературный переход происходит при понижении температуры до $100\div 200 \text{ K}$ резко, со «взрывом» (образец рассыпается в порошок), постоянная решетки раствора при этом изменяется от $\approx 5.7 \text{ \AA}$ до $\approx 5.83 \text{ \AA}$, а цвет образца - с золотого на черный. Высокотемпературный переход происходит постепенно при нагревании вещества до $800\div 900 \text{ K}$, в процессе нагрева плавно изменяются постоянная кристаллической решетки от 5.7 \AA до 5.83 \AA и цвет образца от золотого до черного.

Особое внимание исследователей привлекли твердые растворы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$), в которых помимо указанных выше были зафиксированы и другие фазовые превращения [90-94] и, кроме того, обнаружено нарушение монотонной зависимости критического давления фазового перехода в СПВ-фазу от исходной концентрации электронов проводимости в образцах при нормальных условиях, о чем речь пойдет ниже.

В работах [90,93,94] был установлен следующий экспериментальный факт: если составы с $x = 0.13\div 0.15$, которые при атмосферном давлении еще находятся в области «черной» фазы (переход в «золотую» фазу при

нормальных условиях происходит в твердом растворе при $x_{кр} \approx 0.16$), подвергнуть гидростатическому сжатию до величин давлений в нескольких десятых долей GPa и перевести их в «золотую» фазу, то после декомпрессии последняя сохраняется при нормальных условиях неопределенно долгое время. Такое состояние является метастабильным и может быть разрушено температурным воздействием. Образцы в метастабильной фазе испытывают два резких фазовых перехода: при понижении (≈ 160 K) и повышении (≈ 426 K) температуры [90,93,94].

Давление фазового перехода для составов системы SmS-GdS, близких к критическому, является настолько низким, что таковой может быть инициирован одноосным сжатием монокристаллических образцов. Этот эффект действительно был обнаружен в работе [92]: монокристаллы с составами $Sm_{1-x}Gd_xS$ ($0.13 < x < 0.15$) испытывают фазовое превращение полупроводник–металл («черная» - «золотая» фазы) при одноосном сжатии давлением ≈ 250 MPa при $T=300$ K. Испытуемые образцы после фазового перехода остаются при нормальных условиях в метастабильном состоянии. Обратим внимание на следующий факт: несмотря на детальное описание фазовой T-x-диаграммы и зависимости постоянной кристаллической решетки от состава (x) в интервале температур $4.2 \div 298$ K системы твердых растворов $Sm_{1-x}Gd_xS$ ($0 < x < 1$) [90] до сих пор отсутствует объяснение устойчивости ее метастабильных состояний в температурном интервале $160 \div 426$ K при атмосферном давлении.

В работе [90] показано монотонное уменьшения критического давления фазового перехода $P_{кр}$ в СПВ катионов самария в системе твердых растворов $Sm_{1-x}Gd_xS$ ($x < 0.16$) при увеличении x. При этом с увеличением количества ионов Gd в твердом растворе концентрация электронов проводимости (n) в последнем также возрастает [34]. Следовательно, можно было ожидать, что зависимость $P_{кр}$ от $\lg(n)$ также будет иметь монотонно убывающий характер. Однако эксперименты, выполненные в [93], показали, что в области составов твердых растворов, с исходными концентрациями электронов проводимости $5 \cdot 10^{19} \div 10^{20}$ cm^{-3} , наблюдается повышение $P_{кр}$ с ростом n. Авторы объясняют

эту закономерность действием двух конкурирующих механизмов. С одной стороны, при увеличении концентрации электронов проводимости в результате введения в твердый раствор ионов Gd в образце повышается энергия Ферми, что, в свою очередь, понижает концентрацию термоактивированных $4f^5$ -ионов Sm и, соответственно, повышает $P_{кр}$ [93]. С другой стороны, повышение концентрации Gd приводит к дополнительному сжатию решетки («химический пресс»), что ведет к понижению $P_{кр}$. В вырожденных полупроводниках, каковыми являются рассматриваемые твердые растворы $Sm_{1-x}Gd_xS$ ($x < 16$), энергия Ферми $\sim n^{2/3}$ [95]. Катионное сжатие допирующей компонентой (в данном случае - Gd) $\sim \alpha \cdot n$ ($0 \leq \alpha \leq 1$). Отсюда следует, что при «малых» концентрациях электронов проводимости ($5 \cdot 10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$) превалирует первый механизм, повышающий $P_{кр}$, а далее основную роль начинает играть второй, нарастающий по степенному закону с большим показателем и приводящий к понижению давления фазового перехода вплоть до нуля.

Эффект немонотонной зависимости критического давления фазового перехода от исходной концентрации электронов проводимости в испытуемом образце при комнатной температуре наблюдался и в сплавах SmS-TmS [93]. В этих твердых растворах, где оба сплавляемых компонента обладают аномальными свойствами: TmS представляет собой концентрированную Кондо-систему [96-99], а SmS – полупроводник, способный под воздействием внешних факторов переходить в СПВ-фазу [34], был закономерно обнаружен целый каскад фазовых превращений, обусловленных валентными переходами в ионах обоих РЗЭ при изменении как внешних термодинамических параметров, так и состава материала [100]. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в результативной части диссертации.

1.3. Монохалькогениды тулия (TmX, где X=S, Se, Te): кристаллическая структура, строение зонных спектров, электрофизические свойства

Монохалькогениды тулия (TmX, где X=S, Se, Te) представляют собой группу модельных объектов, на которых изучают взаимодействие электронов внешних и внутренних оболочек РЗЭ. В указанных материалах по мере увеличения атомного номера халькогена происходит последовательный переход от системы со свойствами металла и валентностью тулия $\nu=3+$ к веществу с промежуточной валентностью катионов $\nu \approx 2.75+$ – TmSe и далее к соединению с полупроводниковыми свойствами TmTe и валентностью ионов тулия, строго равной $\nu=2+$ [87,101]. На рис.1.9 приведены схемы строения зонных спектров и плотностей состояний монохалькогенидов тулия из [87].

Кристаллическая структура TmX, подобно таковой, присущей SmX, имеет тип NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметрами решеток: $a_{TmS} = 5.405 \div 5.420 \text{ \AA}$, $a_{TmSe} = 5.690 \div 5.710 \text{ \AA}$ и $a_{TmTe} = 6.340 \div 6.358 \text{ \AA}$ при нормальных условиях [87, 108-100]. Удельное электросопротивление при $T=300 \text{ K}$, $P=0.1 \text{ МПа}$ для TmS составляет $\rho=100 \text{ \mu}\Omega \cdot \text{cm}$, максимум $\rho_{\max}=177 \text{ \mu}\Omega \cdot \text{cm}$ достигается при $T=14 \text{ K}$ и атмосферном давлении, для TmSe $\rho=700 \text{ \mu}\Omega \cdot \text{cm}$, $\partial\rho/\partial T < 0$, $\partial\rho/\partial P = -4.9 \text{ m}\Omega/\text{GPa}$ и для TmTe $\rho \sim 10 \div 30 \text{ \Omega} \cdot \text{cm}$, $\partial\rho/\partial T > 0$ [100, 15].

На основании простых расчетов в [101] была получена оценка глубины залегания $4f^{13}$ -уровней катионов Tm^{2+} (энергетическая щель) при нормальных условиях $\Delta=396 \text{ meV}$, ее барический сдвиг $\partial\Delta/\partial P = -207 \text{ meV/GPa}$ и эффективная масса электронов в зоне проводимости $m^*=30 \cdot m_e$. Вычисления проводились при следующих установочных параметрах: $\rho = \rho_0 \cdot \exp(\Delta/2kT)$, где ρ_0 – удельное электросопротивление TmTe при нормальных условиях; концентрация $4f$ -уровней донорных уровней $N_d = 1.555 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (наличие иных донорных уровней не предусматривается); степень вырождения ($g=2J+1$) для $4f^{13}$ -уровней (${}^2F_{7/2}$) $g_F=8$, для $4f^{12}$ -уровней (3H_6) - $g_H=13$; степень вырождения $5d_{2g}$ -подзоны (зона проводимости) без учета вырождения по спину - $g_d=3$.

В монохалькогенидах тулия оба валентных состояния катионов $2+$ и $3+$, в отличие от таковых Sm, Eu и Yb, являются магнитными. При низких температурах и атмосферном давлении TmX упорядочиваются в антиферромагнитные состояния. Моносulfид тулия переходит в антиферромагнитную фазу при температуре Нееля $T_N = 5.2$ К [97], моноселенид Tm испытывает магнитный фазовый переход при $T_N = 3.5$ К [102], а в TmTe магнитное упорядочение достигается при температурах ниже $T_N = 0.21 \div 0.23$ К [97] или 0.43 К согласно [103].

Соединения TmX в парамагнитном состоянии можно (до некоторой степени) рассматривать как своеобразные аналоги монохалькогенидов самария SmX, находящихся под действием всестороннего давления, источником которого является лантаноидное сжатие элементов. Действительно, температурная зависимость удельного электросопротивления TmS подобна таковой для сжатого давлением $P \approx 2.0$ GPa SmS [100,104,105], барические зависимости электросопротивления TmSe и TmTe аналогичны зависимостям $R(P)$, характерным для SmSe и SmTe при $P > 2$ GPa [15]. Обращают на себя внимание, тем не менее, и определенные отличия (с поправкой на лантаноидное сжатие) между SmX и TmX как в особенностях прохождения структурных фазовых превращений под давлением, так и в характере процессов электропереноса. Так, структурный фазовый переход в SmTe происходит под давлением $P \approx 11$ GPa и $T = 300$ K и сопровождается перестроением кристаллической решетки из кубической структуры $Fm\bar{3}m$ в кубическую же $Pm\bar{3}m$, в то время как в TmTe он происходит под давлением $P \approx 6 \div 8$ GPa и $T = 300$ K из структуры $Fm\bar{3}m$ в тетраэдрическую $P4$ или $P4mm$ [16,106]. Помимо этого, приведенные в [106] результаты находятся в противоречии с данными более ранней работы [107], согласно которой TmTe претерпевает структурный фазовый переход под давлением $P \approx 15$ GPa и $T = 300$ K в гексагональную структуру типа NiAs. Достоверными, по всему, следует признать данные [106], поскольку они согласуются с результатами других более поздних работ по изучению струк-

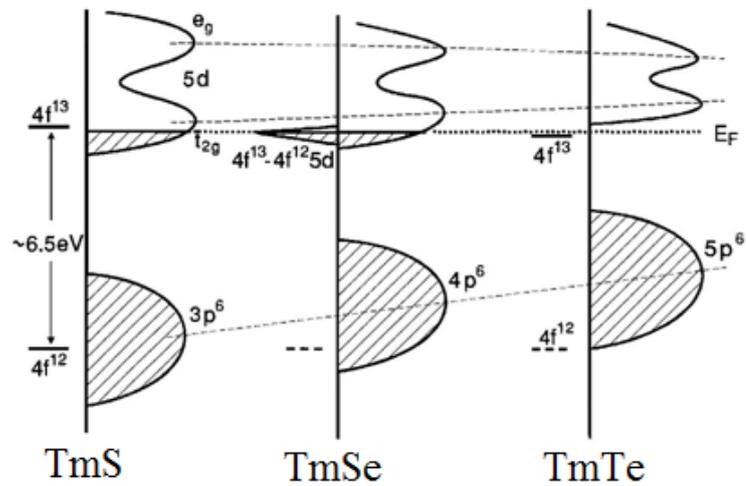


Рис.1.9. Схемы строения зонных спектров и плотностей состояний монохалькогенидов тулия, приведенных к единому уровню Ферми с энергией $E_F=0$ [87]

- пунктирные линии, проходящие через максимумы функций плотностей состояний энергетических зон (подзон) TmX , служит для грубой ориентации («на глазок») в их взаимном расположении по шкале энергии.

туры высокобарических фаз TmTe [108,109].

Обратимся теперь к электрофизическим свойствам TmSe. В парамагнитной области у данного соединения отсутствует активационный характер поведения электропроводности при понижении температуры [110] в противоположность тому, как это имеет место у высокобарических фаз SmX [86]. При температурах ниже $35\div 40$ К в TmSe наблюдается характерное для Кондо-рассеяния поведение удельного электросопротивления $\rho \sim -\lg T$ [110]. Энергетическая щель TmSe открывается ниже T_N , что отчетливо видно на зависимости $\rho(T)$ [110] и в инфракрасных спектрах проводимости [98]; ширина щели $E_{\text{hybr}}=1\div 2$ meV. Предполагается, что щель возникает в результате гибридизации мобильных d- и локализованных f-электронов, однако ее образование оказывается возможным только после удвоения элементарной ячейки TmSe при фазовом переходе в антиферромагнитное состояние AFI при $T=T_N$ [80]. Под действием всестороннего сжатия энергетическая щель в спектре закрывается при $P\approx 2.5\div 3.0$ GPa и происходит переход в антиферромагнитное состояние AFII при температуре $T < 4$ К [110, 111].

Генезис энергетической щели в плотности состояний TmSe до настоящего времени является предметом дискуссии. Так, авторы [112] отвергают идею гибридизационного характера щели (экситонная модель в работе даже не упоминается) в моноселениде тулия на основании данных, полученных методами терагерцовой и инфракрасной спектроскопии в частотном диапазоне $10\div 10^4$ cm^{-1} в температурной области $5\div 300$ К, и выдвигают предположение, что обнаруженная ими в экспериментах при $T=5$ К энергетическая щель ≈ 2.5 meV связана с локализацией электронов проводимости на магнитных моментах катионов, то есть является «щелью подвижности». Согласно [112] выше температуры Нееля (в парамагнитной области) энергетическая щель отсутствует, а на уровне химического потенциала располагается Кондо-резонанс (f-резонанс) с предполагаемой шириной $W\approx 10$ meV. В работе также предлагается модель электропереноса при температурах $200\div 300$ К, согласно которой спектр свободных носителей тока включает две

подсистемы: легких электронов проводимости с $m^*=1.6 \cdot m_e$ - и тяжелых - с $m^*=16 \cdot m_e$ -, «возникающих вследствие гибридизации мобильных d- и локализованных f-электронов» (цитата из [112]).

В области давлений $\sim 6 \div 8$ GPa при $T=2.5$ K на барической зависимости $\rho(P)$ TmSe наблюдается особенность в виде горба, а изобара $\rho(T)$ при $P=7$ GPa демонстрирует активационный рост при $T \leq 3$ K [111]. Авторы работы полагают, что подобная аномалия обусловлена еще одним фазовым переходом моноселенида тулия и также в антиферромагнитное состояние. На магнитной фазовой диаграмме, представленной в [113], эта новая фаза обозначена как AFII' и названа полупроводниковой. Однако сами авторы [113] в результате экспериментов по изучению рассеяния нейтронов в монокристаллах TmSe под давлением до $8 \div 10$ GPa при низких температурах не зафиксировали изменений в магнитном состоянии исследуемых образцов. В работе [114] методом импульсной микрокалориметрии при высоких давлениях $P > 10$ GPa в температурном интервале $8 \div 10$ K была обнаружена новая магнитная фаза TmSe неизвестной природы. Интересно отметить, что на барических зависимостях упругого модуля $B = -V \cdot (\partial P / \partial V)$ [115] и удельного электросопротивления $\rho(P)$ TmSe, полученных при $T=300$ K, то есть далеко в закритической парамагнитной температурной области, в окрестностях давлений 3 и 7 GPa наблюдаются особенности, которые можно связать с низкотемпературными фазовыми магнитными превращениями $AFI \rightarrow AFII$, $AFII \rightarrow AFII'$.

1.4. Гексабориды редкоземельных элементов La, Eu, Yb и Sm: кристаллическая структура и электрофизические свойства

Редкоземельные элементы лантаноидного ряда, за исключением Er, Tm и Lu, обладают способностью образовывать гексабориды - соединения с бором, содержащие шесть атомов последнего на формульную единицу, - LnB_6 [116]. Указанная группа материалов кристаллизуется в структурном типе CaB_6 (пр.гр. $Rm\bar{3}m$). Характерной особенностью подобной структуры является наличие жесткого трехмерного каркаса из октаэдров бора, формирующих узлы

простой кубической решетки, при этом пустоты между октаэдрами занимают катионы РЗЭ. Монокристаллы гексаборидов RE обладают высокой твердостью, химической инертностью и термостойкостью в силу ригидности борной подрешетки (см., например, обзор [120]).

Электрофизические свойства гексаборидов РЗЭ отличаются большим разнообразием. Так, гексаборид лантана представляет собой диамагнетик с металлическим типом проводимости в интервале от гелиевых температур до комнатной. В некоторых образцах LaB_6 при температуре ~ 5.7 К был зафиксирован переход в сверхпроводящее состояние [121]. Методами рамановского рассеяния и рентгеновской спектроскопии при высоком давлении $P \approx 10$ GPa ($T=300$ K) в гексабориде лантана был обнаружен фазовый переход из кубической структуры в орторомбическую ($\text{Pm}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{Pbn}$) [119].

1.4.1. Электрофизические свойства и зонный спектр гексаборидов европия и иттербия

Гексабориды европия, иттербия и самария обнаруживают полупроводниковые свойства. Согласно данным [120,121] EuB_6 и YbB_6 являются узкозонными полупроводниками с зонной структурой, подобной таковой для полупроводниковых халькогенидов РЗЭ, с энергетическими зазорами между дном зоны проводимости и 4f-уровнями ≈ 0.3 и ≈ 0.14 eV, соответственно. Концентрация свободных носителей тока – электронов проводимости – составляет при нормальных условиях < 0.01 e⁻/atom RE. На рис.1.10 представлена схема зонного строения гексаборида европия при нормальных условиях. Аналогичная схема при тех же внешних параметрах характеризует и зонное строение YbB_6 (разумеется с заменой $\text{Eu}^{2+}:4f^7$ на $\text{Yb}^{2+}:4f^{14}$). Зависимости логарифмов удельной электропроводности σ монокристаллов гексаборидов европия и иттербия от обратной температуры представлены на рис.1.11. Указанные кривые описывают электроперенос в

узкозонных полупроводниках с энергиями активации в высокотемпературной области 0.3 eV и 0.14 eV для EuB_6 и YbB_6 , соответственно.

Существенное отличие в температурных зависимостях электропроводности гексаборида Eu и гексаборида Yb наблюдается только в области низких температур: при $T \leq 15$ К в EuB_6 происходит фазовый переход в ферромагнитное состояние, который сопровождается ростом электропроводности почти на полтора порядка [122]. Гексаборид иттербия согласно [123] остается в парамагнитном состоянии во всем исследованном интервале температур 4.2÷300 К. На рис.1.12 приведены температурные зависимости удельных электросопротивлений монокристаллов EuB_6 и YbB_6 , которые дают наглядное представление о различиях в поведении $\rho(T)$ указанных соединений в низкотемпературной области.

1.4.2. Электрофизические свойства и зонный спектр гексаборида самария

Особенности электрических свойств SmB_6 обусловлены промежуточной валентностью его катионов. Впервые СПВ было обнаружено в гексабориде самария (SmB_6) методом абсорбционной рентгеновской L_{III} -спектроскопии [124]. В работе проводились исследования L_{III} -спектров поглощения катионов различных РЗЭ в гексаборидах и оксидах в температурном интервале 150÷673 К. Отличительной особенностью L_{III} -спектров поглощения Sm в гексабориде (см.рис.1.13) оказалось наличие дополнительной полосы поглощения, максимум которой (A') был смещен относительно основного максимума (A), генетически связанного с процессами поглощения рентгеновского излучения трехвалентными лантаноидами в гексаборидах и оксидах. На основании полученных экспериментальных данных и теоретических расчетов было установлено, что дополнительная полоса поглощения в гексабориде самария обусловлена присутствием в последнем до 40%-ной двухвалентных ионов самария от общего их числа. Кроме того, в исследованном температурном диапазоне отношение концентраций двух- и трехвалентных катионов

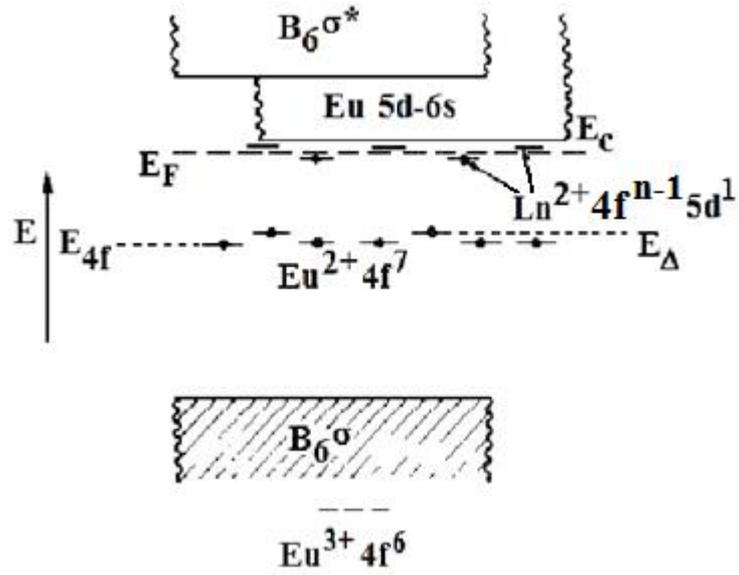


Рис.1.10. Схема зонной структуры EuB_6 [121].

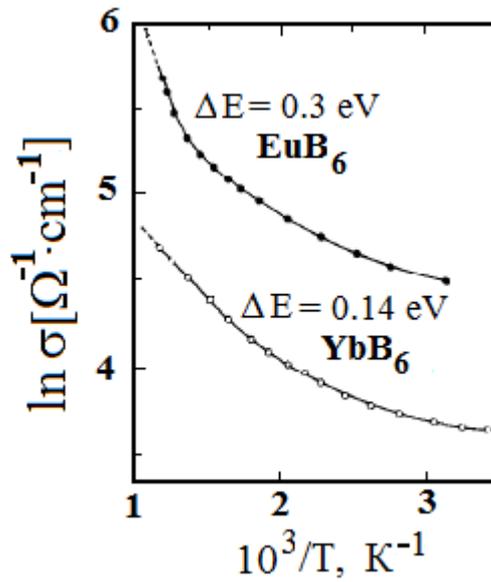


Рис. 1.11. Зависимости логарифма удельной электропроводности σ монокристаллов гексаборидов европия и иттербия от обратной температуры [121].

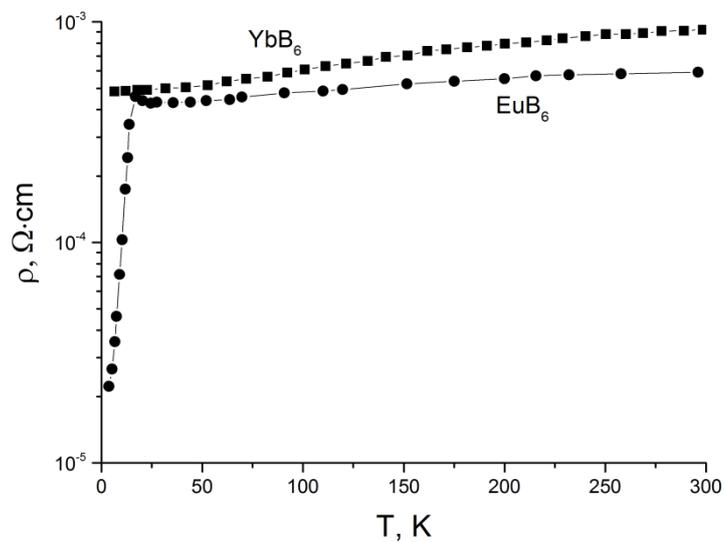


Рис.1.12. Температурные зависимости удельного электросопротивления монокристаллов EuB_6 и YbB_6 [123].

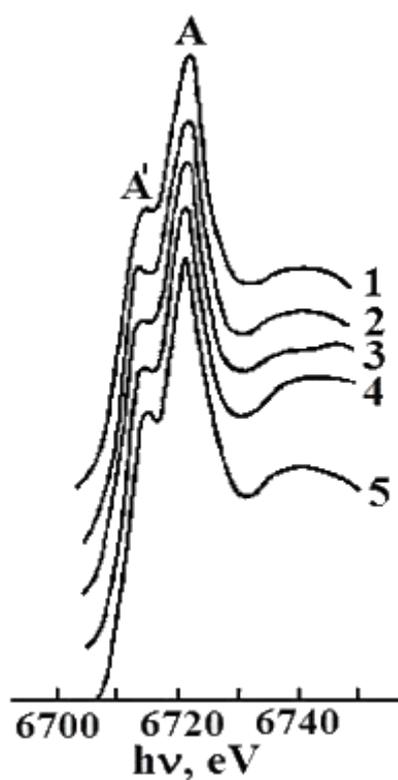


Рис. 1.13. Тонкая структура основного L_{III} -спектра поглощения самария в гексабориде при различных температурах [124]

1 – 673 К; 2 – 473 К; 3 – 273 К; 4 – 293 К; 5 – 150 К.

($\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$) оставалось постоянным в пределах погрешности эксперимента. Уже одно это должно было насторожить авторов работы и побудить их воздержаться от заключения о «присутствии в SmB_6 наряду с атомами трехвалентного металла некоторого числа статистически распределенных в решетке соединения атомов двухвалентного самария» (цитата из [124]). В подобном случае концентрация ионов Sm^{3+} с ростом температуры должна увеличиваться, чего в эксперименте не наблюдалось. Таким образом в [124], по существу, было постулировано наличие негомогенной валентности атомов самария в SmB_6 . Повторное исследование валентного состояния катионов в гексабориде самария было проведено в работе [67] методом мессбауэровской спектроскопии. Эксперимент показал, что сдвиг линии резонанса для $\text{Sm}^{149}\text{B}_6$ находится примерно посередине между значениями, полученными для двух- и трехвалентных соединений самария. Поскольку несколько ранее в работах [126,127] в результате исследования электрических и магнитных свойств SmB_6 в последнем не обнаружилось магнитного упорядочения вплоть до 0.35 К, авторы [125] предположили, что ионы самария находятся в смешанном состоянии немагнитной $4f^6(^7F_0)$ и магнитной $4f^5d^x6s^y(^6H_{5/2})$ конфигураций в соотношении (4:6). Согласно этим представлениям $5d^x6s^y$ -электрон локализуется вблизи $4f^5$ -иона самария и не принимает участия в переносе заряда. Другими словами, в [67] впервые была предложена концепция экситонного механизма промежуточной валентности в SmB_6 .

Исследование электросопротивления и эффекта Холла в температурном интервале 2÷300 К на достаточно совершенных образцах SmB_6 были выполнены в работе [128]. Эксперимент показал рост электросопротивления при охлаждении испытуемых образцов от комнатной температуры до 4 К примерно на 4 порядка; исходное удельное электросопротивлением SmB_6 при $T=300$ К было равно $\rho=290 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Концентрация электронов проводимости в образце менялась от $\sim 9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ при $T=300$ К до $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при 4 К.

На основании данных по температурной зависимости удельного электросопротивления SmB_6 $\rho(T)$ в указанной работе была рассчитана энергия

активации свободных носителей тока (она же величина энергетической щели), которая составила $\Delta=2.7$ meV, аналогичные расчеты, выполненные по результатам температурных измерений постоянной Холла, дали величину $\Delta=1.8$ meV. По результатам туннельной спектроскопии ширина энергетической щели определена в 4.6 meV [129], согласно оптическим данным она составляет 8 meV [130], а в результате исследования ЯМР [131] получено значение 6 meV. Важная информация о структуре зонного спектра гексаборида самария была получена из исследований спектров отражения в диапазоне энергий 10^{-4} ÷10 eV при температурах 300 К и 4 К [132]. В результате экспериментов было установлено, что в окрестности энергетической щели Δ эффективная масса электронов проводимости составляет $m^* \sim (10000 \pm 5000) \cdot m_e$, а плотность f-подобных состояний вблизи уровня химического потенциала - ≈ 11000 1/Ry·cell.

Гексаборид самария кристаллизуется в структурном типе $Rm\bar{3}m$ (решетка типа CsCl). В кристаллическом поле примитивной кубической структуры 5d-волновые состояния катионов расщепляются инверсно тому, как это происходит в «золотой» фазе SmS: двукратно вырожденные 5d_{eg}-состояния опускаются вниз по энергии, а трехкратно вырожденные 5d_{t_{2g}}-состояния занимают более высокие положения по энергии [80]. В рамках модели гибридизационного механизма ПВ в SmB₆ в результате совпадающей четности f- и d-зон оказывается возможной гибридизация их волновых функций с образованием запрещенной щели энергетических состояний по всей ЗБ (см. рис.1.14) [80].

В гексабориде самария, подобно тому как это происходит в монохалькогенидах самария, наблюдается фазовый переход в металлическое состояние под давлением ($P_{cr}=6$ GPa), однако трехвалентное состояние ионов Sm при указанном давлении не достигается [133]. Проведенные в работе расчеты показывают, что энергетическая щель в SmB₆ линейно уменьшается с ростом давления со скоростью $\partial\Delta/\partial P = -5 \cdot 10^{-3}$ К/МПа, а экстраполяция зависимости $\Delta(P)$ к $P=0$ дает величину щели $\Delta=33 \pm 5$ К.

1.5. Монооксид и моносulfид европия: электрофизические свойства

Монооксид (EuO) и моносulfид европия (EuS) принадлежат к группе монохалькогенидов европия, все представители которой являются магнитными полупроводниками. При охлаждении EuO и EuS испытывают фазовые переходы в ферромагнитное состояние с температурами Кюри $T_c \approx 69.4$ К и $T_c \approx 16.5$ К, соответственно [89]. В парамагнитной области – это широкозонные полупроводники с высоким удельным электросопротивлением (10^8 - 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$) и невысокой подвижностью свободных носителей тока $\mu < 100$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, кристаллизующиеся в структурном типе NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Постоянные решетки $a_{\text{EuO}} = 5.144$ Å, $a_{\text{EuS}} = 5.96$ Å [1]. Ширина «запрещенной зоны» E_g (см. рис.1.15) для EuO равна 1.12 eV, для EuS – 1.65 eV [135,136]. Из всей группы монохалькогенидов Eu монооксид и моносulfид представляют наибольший интерес как в плане научных исследований, так и практических применений. Согласно [135] монооксид европия (и только он среди монохалькогенидов Eu) претерпевает под действием всестороннего сжатия $P \approx 30$ GPa при комнатной температуре изоморфный фазовый переход полупроводник-металл. Поскольку, как указано выше, EuO является ферромагнетиком с достаточно высокой температурой Кюри, то на процессы перестройки электронной 4f-оболочки под давлением даже вблизи комнатной температуры должны накладываться эффекты магнетизма. Изучение этих процессов представляет несомненный интерес, тем более, если учесть, что полная делокализация электрона из 4f⁷-оболочки Eu²⁺ приводит к немагнитной конфигурации 4f⁶ катионов Eu³⁺ ($^8S_{7/2} \rightarrow ^7F_0$) [1].

В работах [137,138] представлены результаты температурных исследований электросопротивления образцов EuO с различными отклонениями от стехиометрии в магнитных полях. В указанных и последующих работах [139,140] было показано, что в образцах EuO с дефицитом кислорода наблюдался фазовый переход полупроводник-металл при температуре, близкой к T_c , а при избытке кислорода переход подавлялся. В области магнитного упорядо-

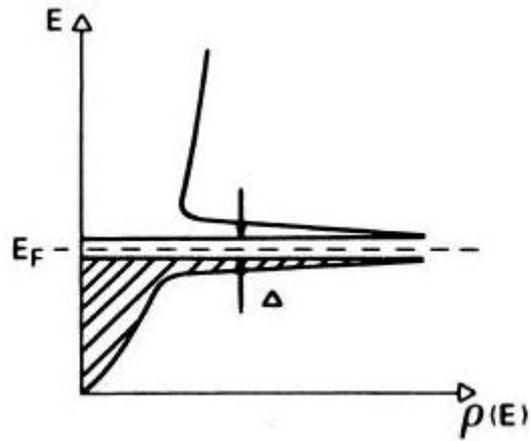


Рис. 1.14. Схема плотности электронных состояний в SmB_6 [132].
 – $\Delta \approx 7 \text{ meV}$.

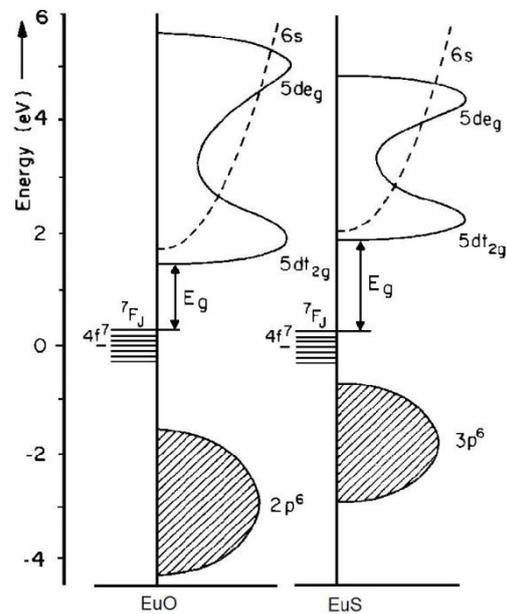


Рис. 1.15. Схемы строения зонных спектров и плотностей состояний монооксида и моносulfида европия, приведенных к единому уровню Ферми с энергией $E_F=0$ [134].

чения электросопротивление почти стехиометрических образцов изменялось на $8 \div 10$ порядков [137]. Температура Кюри монооксида европия, согласно данным [141] довольно быстро возрастает под действием всестороннего сжатия вместе с барической производной dT_C/dP в области давлений до 8 GPa (по старой шкале давлений). В конечной точке барического диапазона $P=8$ GPa $T_C=120$ K, и если линейно экстраполировать $T_C(P)$ к комнатной температуре, то необходимая для этого степень сжатия образца должна составить $P \sim 20$ GPa, то есть задолго до валентного перехода. Отсюда следует (если такая экстраполяция $T_C(P)$ допустима) относительная независимость прохождения в EuO под давлением двух фазовых переходов – магнитного и валентного.

Ввиду отсутствия данных о барических зависимостях электросопротивления и температуры Кюри EuO в широком диапазоне давлений вопрос о взаимосвязи двух переходов магнитного и валентного оставался без ответа в течение долгого периода времени. Новый импульс к решению проблемы фазовых превращений в монооксиде европия дала работа [142], в которой на основании оптических и рентгеновских исследований EuO было установлено, что определенная в [136] величина давления валентного перехода ($P=30$ GPa) является ошибочной, и показано, что последний имеет место при $P=14 \pm 1$ GPa (в зависимости от степени отклонения состава испытуемого образца от стехиометрии). Однако, на основании результатов собственных экспериментов авторы [142] пришли к крайне сомнительному выводу о синхронном прохождении в EuO при давлении $P=14$ GPa двух фазовых переходов – магнитного и валентного, взаимно стимулирующих друг друга. По поводу высказанного утверждения вполне закономерно возникает вопрос: о какой взаимной стимуляции переходов может идти речь, если под давлением происходит постепенный переход катионов Eu в немагнитное состояние? Доказательством несостоятельности такой точки зрения могут служить данные: 1) рентгеновской абсорбционной L_{III}-спектроскопии [143], согласно которым давление манифестации валентного перехода в EuO составляет $P \approx 7$ GPa, а при всестороннем сжатии $P \approx 30$ GPa валентность катионов $\nu = 2.38 +$

(см.рис.1.16), что, кстати, не плохо согласуется с рентгеновскими данными [142] и 2) исследование барической зависимости $T_c(P)$ обнаружило ее резкое уменьшение при всестороннем сжатии, превышающим давление фазового перехода $P=13$ GPa катионов в СПВ [144].

Особенности электропроводности и эффекта Холла в монокристаллах моносulfида европия подробно изучались в работе [145] в температурном интервале от 300 до 2 К и в магнитных поля до 14 Т. Эксперименты проводились на образцах с удельным электросопротивлением $(1.6 \div 5) \cdot 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре ($T=300$ К), с концентрацией электронов проводимости $(0.5 \div 1.1) \cdot 10^{19}$ cm^{-3} и подвижностью $\mu \approx 30$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$. Величина подвижности электронов проводимости при $T=300$ К свидетельствует, по мнению авторов [145], скорее о зонном характере процессов электропереноса в EuS, чем о прыжковом. Со своей стороны, хотелось бы отметить, что концентрация электронов проводимости при нормальных условиях во всех исследованных в [145] образцах EuS является весьма высокой, что явно свидетельствует об их низком качестве.

С точки зрения практического применения моносulfид европия интересен тем, что параметр $a = 5.96$ Å его кристаллической решетки совпадает до второго знака после запятой с таковым, присущим моносulfиду самария. Отсюда следует, что пара EuS и SmS идеально подходит для создания на их основе гетероструктур, как объемных, так и планарных.

1.6. Моносulfид иттербия: электрофизические свойства и фазовый переход под давлением

Моносulfид иттербия подобно другим представителям группы YbX , где $X=\text{S, Se, Te}$, имеет сходную с другими двухвалентными монохалькогенидами РЗЭ структуру энергетических уровней и представляет собой полупроводниковое соединение с низкой электропроводностью, кристаллизующееся в структурном типе NaCl с постоянной решетки $a=5.677$ Å, согласно [2], или 5.69 Å по [15] Оптические исследования, выполненные в

работах [146,147,149], дают следующие значения энергетической щели между 4f-уровнями и дном зоны проводимости YbS: $E_C=1.35$ eV и 1.43 eV, соответственно (см. рис.1.17). В работах [148,149,151] приведены сведения об электропроводности монокристаллов иттербия. В процессе исследований установлено, что у образцов YbX номинально стехиометрического состава удельное электросопротивление ρ варьирует в пределах $10^4 \div 10^5$ $\Omega \cdot \text{cm}$, холловская подвижность $\mu_p \approx 1 \div 2$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$. Из данных по эффекту Холла [152] следует, что при нормальных условиях YbX обладают проводимостью p-типа. Дырочная проводимость возникает при наличии вакансий в катионной подрешетке YbX и обусловлена образованием акцепторных уровней, которые захватывают электроны из валентной зоны. В YbS энергия активации дырок при нормальных условиях составляет, по сведениям разных авторов, $0.33 \div 0.43$ eV (см. [2] и цитируемую там литературу).

Под действием всестороннего сжатия монокристаллы иттербия согласно [150] претерпевают изоструктурные фазовые превращения, причем для всех YbX величины критических давлений этих переходов оказались подозрительно одинаковыми ~ 15 GPa. Барические области указанных фазовых переходов покрывают диапазон от 15 до 20 GPa.

Новые экспериментальные PV-данные для моносulfида иттербия до 30 GPa ($T=300$ K) вкупе с барической зависимостью средней валентности катионов в YbS, полученной на основании анализа L_{III}-рентгеновских спектров под давлением (опубликованы позже в [151]) показали, что начало валентного перехода в этом соединении приходится на область давлений ≈ 10 GPa (см. рис.1.18 и 1.19). [152]. По-видимому, к этим данным уже можно отнестись с доверием, поскольку за прошедшее с момента выхода работы [150] время (более 10 лет) в области техники сверхвысоких давлений прошли буквально революционные изменения [153].

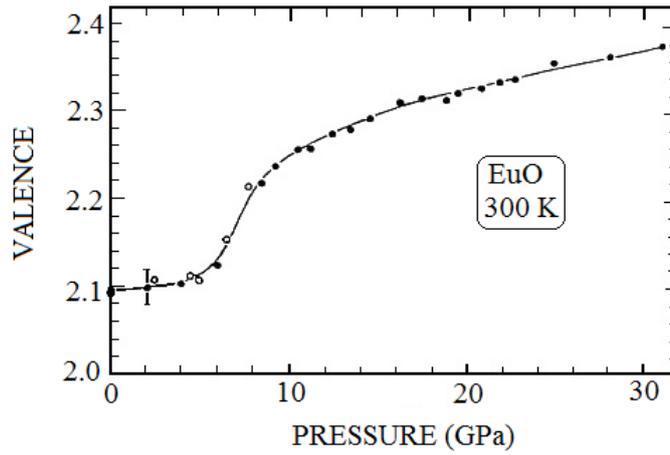


Рис. 1.16. Барическая зависимость валентности катионов в EuO [143]

- - первый цикл измерений;
- - второй цикл измерений.

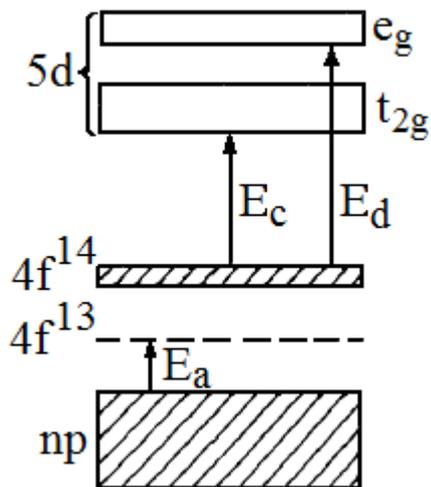


Рис. 1.17. Схема оптических электронных переходов в монохалькогенидах иттербия [146].

1.7. Иттербий: кристаллическая структура, электропроводность и термоэдс под давлением

При атмосферном давлении ($P=0.1$ МПа) и вблизи комнатной температуры ($T=290$ К) металлический Yb имеет гранецентрированную структуру (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, см. рис.2.3) с параметром решетки $a=0.54862$ нм. Иттербий образует соединения в степени окисления $2+$ и $3+$ [154].

Фазовая P-T-диаграмма Yb подробно описана в [155]. Согласно [155] под действием всестороннего сжатия при комнатной температуре иттербий претерпевает два полиморфных превращения: из ГЦК– в ОЦК–фазу (пр.гр. $Im\bar{3}m$) и из ОЦК– в ГПУ–фазу (пр.гр. $R\bar{6}/mmm$) при давлениях $P \approx 4$ и ≈ 35 GPa, соответственно. В ОЦК-фазе под давлением $P \approx 1.3$ GPa Yb переходит в полупроводниковое состояние [156,157]. В работе [158] поведение термоэдс S иттербия изучалось под давлением до 4 GPa без перехода линии фазового равновесия в ОЦК-фазу. Барическая зависимость $S(P)$ Yb приведена на рис. 1.20 для двух температур (315 К и 367 К). Подробный анализ поведения S полупроводниковой фазы Yb был проведен в [158] в рамках простой двухзонной модели электропереноса [159]. В результате проведенных расчетов в [158] показано, что полупроводниковая щель в Yb довольно сильно зависит от давления: ≈ 25 meV при $P=2.23$ GPa и ≈ 70 meV при $P=3.5$ GPa.

В результате структурного превращения ГЦК→ОЦК под давлением $P \approx 4$ GPa ионы Yb переходят в СПВ v : $2+ < v < 3+$ [160]. В то же время данные по изучению электросопротивления Yb в низкотемпературной области под давлением позволили авторам [161] сделать вывод об отсутствии СПВ ионов металле при $P > 4$ GPa. Указанное противоречие на начало настоящих исследований не было разрешено.

1.8. Монохалькогениды лантана: структурные и электрофизические свойства

Монохалькогениды лантана являются частью более общей группы трех-

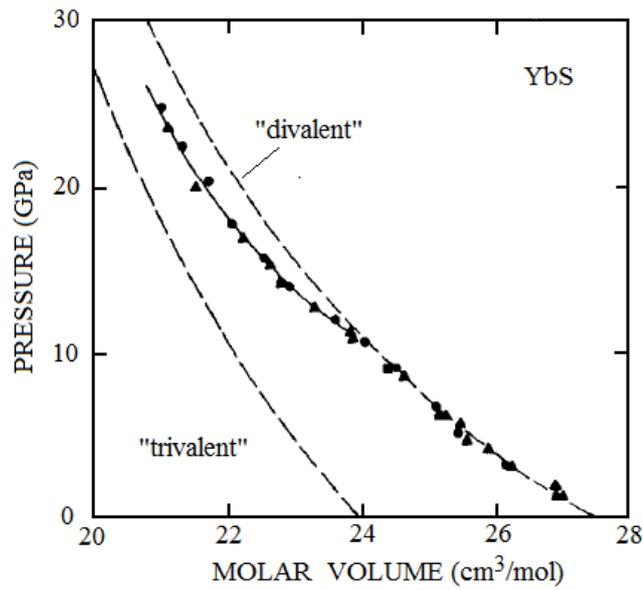


Рис. 1.18. PV -зависимость YbS в фазе $B1$ совместно с расчетными кривыми, отвечающими двухвалентной ($4f^{14}$) и трехвалентной ($4f^{13}5d$) электронным конфигурациям катионов [151].

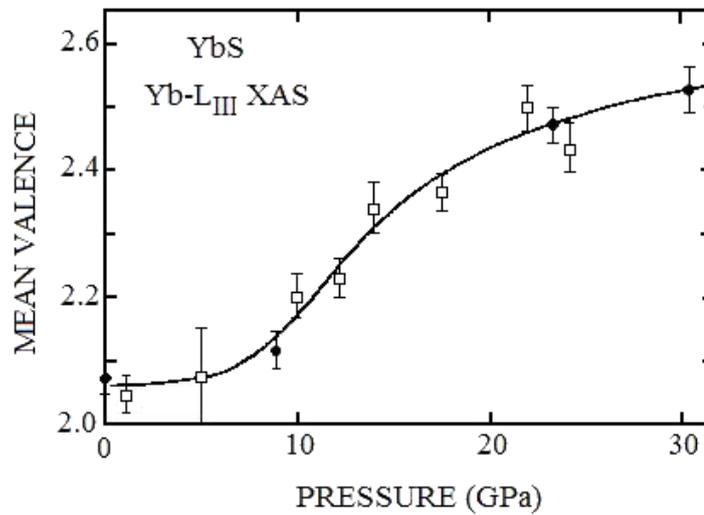


Рис. 1.19. Барическая зависимость средней валентности катионов в YbS [151].

трехвалентных монохалькогенидов РЗЭ (LnX , где Ln - РЗЭ, а $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), кристаллизующихся при нормальных условиях в структурном типе NaCl . Для объяснения их электрофизических свойств используется схема валентно-нескомпенсированного строения типа $(\text{Ln}^{3+}\text{X}^{2-})+\text{e}^-$, постулирующая неизменное по отношению к свободному атому лантаноида число 4f-электронов на катионе, трехкратную ионизацию последнего, дважды восстановленное состояние аниона и наличие одного избыточного делокализованного электрона катион в зоне проводимости. В отношении эффектов электропереноса LaX можно рассматривать как своеобразные одновалентные металлы, обладающие высокими электропроводностью и концентрацией электронов проводимости [1]. Исследование температурных зависимостей электропроводности и эффекта Холла ряда монохалькогенидов трехвалентных РЗЭ в интервале от 80 К до 600 К, показало электронный тип их проводимости и постоянство концентрации свободных электронов, равной числу Авогадро, деленному на молярный объем [1]. Для монохалькогенидов лантана были получены следующие электрофизические данные при комнатной температуре:

- 1) моносulfид лантана LaS : электропроводность $\sigma \approx (1.1 \div 4) \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, концентрация носителей тока $n \approx 2.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, подвижность $u_n \approx 11 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, термоэдс $S \approx +(3 \div 9) \mu\text{V}/\text{K}$;
- 2) моноселенид лантана LaSe : $\sigma \approx (1.9 \div 4) \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $n \approx 2.0 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $u_n \approx 5.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$; $S \approx +(2.4 \div 9) \mu\text{V}/\text{K}$;
- 3) монотеллурид лантана LaTe : $\sigma \approx (1.7 \div 2.2) \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $n \approx 1.2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $u_n \approx 11.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$; $S \approx +(1.8) \mu\text{V}/\text{K}$ ([1]. и цит. там лит.)

Исследование дифференциальных термоэдс монохалькогенидов лантана показало, что их знак противоположен знаку коэффициента Холла. Этот факт можно объяснить особенностями строения их поверхностей Ферми и процессами рассеяния электронов проводимости [1].

Расчет зонной структуры монохалькогенидов лантана самосогласованным методом ЛМТО был проведен в [162]. Согласно результатам расчетов,

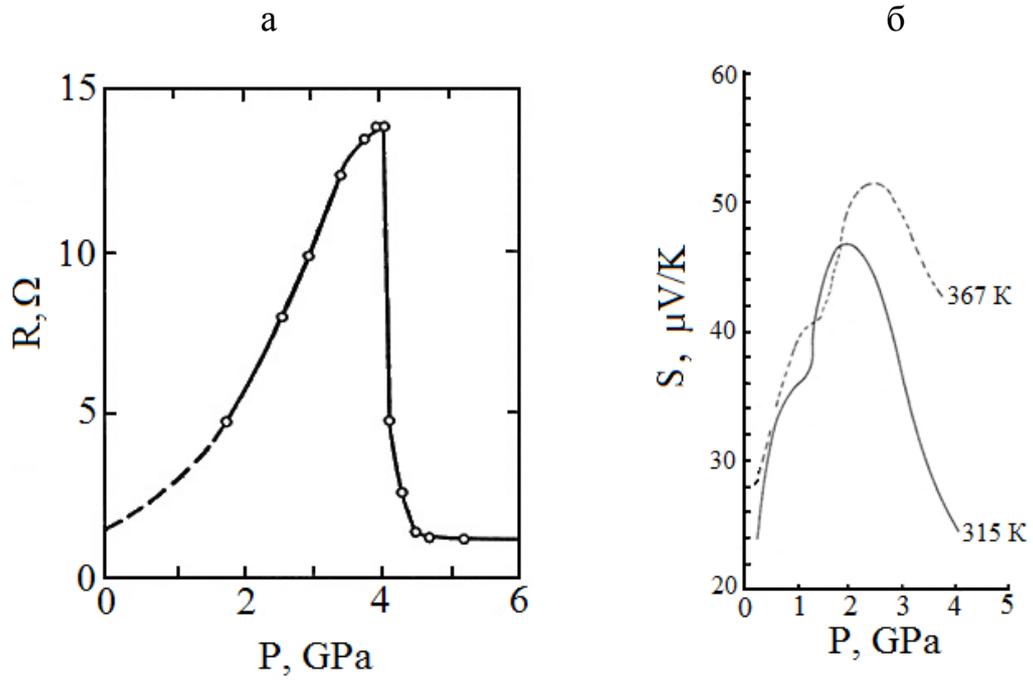


Рис.1.20. Зависимости электросопротивления (а) и термоэдс (б) поликристаллического Yb от давления всестороннего сжатия.

а – данные [156]; б – данные [158].

зона проводимости LaX образована как $6s$ -волновыми функциями La, так и его $5d$ -волновыми функциями, гибридованными с $3p$ -, $4p$ -, или $5p$ -волновыми функциями халькогена. Дно зоны проводимости LaX образовано в основном $5d$ -волновыми функциями. Уровень химического потенциала расположен далеко в зоне проводимости.

Под действием всестороннего сжатия при комнатной температуре монохалькогениды лантана претерпевают структурные фазовые переходы типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$. Для LaS величина давления перехода составляет $27 \div 28$ GPa, для LaSe – 19 GPa, а для LaTe – 7 GPa [163,164].

1.9. Моновисмутид лантана: электрофизические свойства и фазовые переходы

Моновисмутид лантана является представителем группы монопниктидов редкоземельных элементов лантаноидного ряда (LnY , где Ln – лананоид, Y - N, P, As, Sb, Bi). До настоящего времени не существует единого мнения о том, являются ли все указанные моносоединения РЗЭ полуметаллами, или некоторые из них могут обладать полупроводниковыми свойствами. Возможно, что металлический характер электропроводности экспериментально получаемых в настоящее время монопниктидов РЗЭ обусловлен просто недостаточной чистотой исходных РЗЭ. Тогда в результате присутствия чужеродных компонентов в синтезируемом стехиометрическом соединении образуются пересекающиеся примесные зоны, превращающие этим узкозонные полупроводники в полуметаллы. По причинам, которые будут изложены ниже в главе IV, остановимся на анализе только одного соединения этой группы - моновисмутида лантана.

Из результатов экспериментальных исследований температурных зависимостей коэффициентов электропереноса (электропроводность, эффект Холла, термоэдс) LaBi можно прийти к заключению, что этот материал является полуметаллом [165-168]. Такой же вывод следует из результатов ряда теоретических расчетов его электронного спектра [169-172]. Однако согласно

результатам оптических исследований, LaBi представляет собой полупроводник с узкой запрещенной зоной ~ 0.07 eV [173].

Моновисмутид лантана кристаллизуется в структурном типе NaCl (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с постоянной кристаллической решетки, $a=6.57$ Å. При нормальных условиях согласно [165,166] LaBi имеет: удельное электросопротивление $\rho \approx 180$ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, термоэдс $S \approx -5.0$ $\mu\text{V/K}$, постоянную Холла $R_H \approx -24.6 \cdot 10^{-4}$ cm^3/C , концентрацию свободных носителей тока (электронов проводимости) $n \approx 2.4 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} и $\partial\rho/\partial T > 0$.

При комнатной температуре под действием всестороннего сжатия $P \approx 11.5$ GPa моновисмутид лантана претерпевает структурный фазовый переход типа $Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m + P4/mmm$ ($B1 \rightarrow B2 + \text{PT}$) [173]. В результате этого перехода параметр кристаллической решетки LaBi для фазы B2 составляет $a_{B1} = 6.266(3)$ Å ($P=11.5$ GPa, $T=300$ K); одновременно наблюдается незначительное количество сформировавшейся фазы PT. С ростом давления количество фазы PT нарастает, а фазы B2, соответственно, убывает. В точке $P=17$ GPa при $T=300$ K $a_{B1} = 3.698(6)$ Å для PT-фазы получены следующие параметры: $a_{PT} = 3.98(1)$ Å, $c_{PT} = 3.30(1)$ Å [173]. При более высоких давлениях рефлексы структуры B2 исчезают. Теоретические расчеты перестройки кристаллической структуры моновисмутида лантана под давлением подтверждают устойчивость PT-структуры после прохождения в LaBi фазового перехода при $P \approx 11$ GPa и $T=300$ K [169,171,174-177].

В заключение этого раздела необходимо отметить, что среди весьма значительного количества публикаций, посвященных изучению фазовых переходов в СПВ катионов РЗЭ и дальнейшей эволюции этого состояния под действием всестороннего сжатия, только в немногих работах изучались электрофизические характеристики исследуемых материалов (в основном электропроводность). Буквально считанные работы из них посвящены исследованиям электрических характеристик веществ в широком диапазоне давлений. Наконец, только в двух публикациях приведены результаты

исследования барических зависимостей термоэдс: 1) SmS и Sm_{0.84}Gd_{0.16}S до P=2.5 GPa при температурах (50÷500)⁰C [179] и 2) TmSe до 7 GPa при 291 K (18⁰C) [180]. В то же время изучение влияния давления на термоэдс испытуемых материалов способно дать ценную информацию о зонном строении последних и проходящих в них фазовых превращений. По указанной причине в результативной части настоящей работы метод термоэдс будет применен для исследования практически всех исследуемых в работе объектов. Там же будет показано, что термоэдс может служить индикатором валентного состояния материалов с ПВ катионов.

Обратимся теперь к обзору научных работ по изучению электрофизических свойств и зонного спектра тонких поликристаллических пленок моносulfидов самария и европия на диэлектрических подложках. Исследование поликристаллических пленок SmS и EuS представляется весьма актуальным, поскольку созданные на их основе структуры могут быть использованы и частично уже используются, как в качестве датчиков механических величин, так и гетероструктурных термопреобразователей.

1.10. Электрофизические свойства тонких поликристаллических пленок моносulfида самария на диэлектрических носителях и строение их зонных спектров

Электрические свойства тонких поликристаллических пленок моносulfида самария значительно отличаются от таковых, характерных для поли- и особенно монокристаллических объемных образцов. В работах [181,182] было показано, что в процессы электропереноса в поликристаллических тонких пленках SmS существенный вклад вносит механизм прыжковой проводимости. Приведенные ниже данные были получены на пленках толщиной 0.4÷0.8 μm, нанесенных на стеклянные подложки. Согласно оценке [181] концентрация зонных электронов $n_z \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, их подвижность $\mu_z \approx 20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, а концентрация и подвижность перескоковых электронов - $n_j \sim 10^{21-22}$

cm^{-3} и $\mu_j \sim 0.1 \div 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, соответственно. Справедливость предлагаемой в [181] модели механизма электропроводности в пленках авторы попытались обосновать экспериментально, проводя исследование удельного электросопротивления ρ и коэффициент Холла R_H в пленках при одноосном растяжении последних в изотермических условиях $T=300 \text{ K}$. При этом они исходили из тех положений, что «под действием деформации... подвижность [носителей тока] изменяется слабо», а «...перескоковая составляющая проводимости значительно менее зависима от деформации, чем зонная. Вследствие этого чувствительность электросопротивления и коэффициента Холла пленок к деформации должна быть различной» (цит. по [181]). Сразу же уточним, что под чувствительностью к деформации авторы подразумевают отношение относительных изменений удельного электросопротивления $\Delta\rho/\rho$ и коэффициента Холла $\Delta R_H/R$ к относительному изменению длины пленки (l) на подложке $\Delta l/l$ при растяжении последней. Принятые в [181] положения безусловно справедливы, однако третье из них имеет гораздо бóльшую общность, поскольку остается таковым и для объемных материалов, имеющих несколько типов свободных носителей тока с различными подвижностями (эффективными массами). В этом легко убедиться, если, используя общеизвестные зависимости ρ и R_H от концентраций свободных носителей заряда нескольких типов [95] в образце конечных размеров, найти отношение $(\Delta R_H/R)/(\Delta\rho/\rho)$. Эффект, подобный описанному в [181], должен, несомненно, наблюдаться также в пленках SmS , содержащих часть катионов в СПВ, а наличие таковых подтверждается данными работы [44], полученными методом рентгеновской L_{III} -абсорбционной спектроскопии. По этой причине более убедительными представляются данные о наличии прыжковой проводимости в тонких поликристаллических полупроводниковых пленках SmS , полученные методом исследования частотных зависимостей электросопротивления последних при различных температурах в интервале $4.2 \div 410 \text{ K}$ [45,46]. Анализ полученных результатов позволил прийти к заключению, что при температурах $300 \div 410 \text{ K}$ в электропереносе доминирует зонная

проводимость, обусловленная тепловыми забросами электронов с донорных уровней E_i с энергией активации $E_a \approx 0.06$ eV, а в температурной области 170÷250 К мажоритарную роль играют электроны, активированные с этих же доноров, но в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости, при этом энергия активации электронов составляет $E_a \approx 0.03$ eV. Вопросы строения спектра локализованных состояний, соответствующих области температур 80÷170 К в работе не обсуждаются по той причине, что таковой «... вблизи дна зоны проводимости, по-видимому, достаточно сложен...» (цит. по [46]). Основной вывод работы [46] заключается в следующем: «электропроводность в тонких поликристаллических пленках моносulfида самария при температурах от 80 до 410 К осуществляется за счет следующих механизмов: 1) зонной проводимости носителями, активированными с примесных уровней с энергией $E_i \sim 0.06$ eV [sic!]; 2) прыжковой проводимости носителями, возбужденными в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости, с энергией активации ~ 0.03 eV; 3) туннелирования локализованных 4f-электронов между соседними ионами Sm^{2+} и Sm^{3+} » (цит. по [182]).

Интерес к исследованию электрических свойств тонких поликристаллических пленок SmS и его гомологов обусловлен возможностью их использования в качестве первичных преобразователей в датчиках механических величин: давлений, деформаций, ускорений и перемещений. По-видимому, одними из первых публикаций на эту тему являются работы [183,184], в которых впервые представлены результаты исследований тензорезистивного эффекта в поликристаллических пленках моносulfида самария, полученных методом взрывного напыления в вакууме. Согласно [183,184] в процессе экспериментальных исследований были получены образцы тензорезисторов, обладающие коэффициентами тензочувствительности $K = 30 \div 130$ при $T = 300$ К, где $K = (\Delta R/R)/\epsilon$, R – исходное электросопротивление датчика при комнатной температуре, ΔR – приращение электросопротивления под действием относительной деформации $\epsilon = \Delta l/l$, l и Δl базовая длина тензорезистора и ее удлинение, соответственно [185]. Одним из важных параметров

тензочувствительных материалов является их температурный коэффициент электросопротивления (ТКС), $ТКС = (\Delta R/R)/\Delta T$. В тензочувствительных тонкопленочных резисторах на основе SmS ТКС может варьировать в диапазоне $-(0\div 4)\cdot 10^{-3} K^{-1}$ в зависимости от условий технологического процесса осаждения тензочувствительного слоя SmS на подложку – носитель пленки [184,186].

Весьма важными технологическими элементами, обуславливающими возможность применения поликристаллических пленок SmS в различных отраслях промышленности в качестве первичных преобразователей механических величин в электрический сигнал, являются электрические контакты к пленке, каковые должны обладать максимально низкой амплитудой случайных колебаний выходного напряжений («белый шум») и высокой механической надежностью крепления, а также материал (субстрат) носителя пленки. В процессе исследований [187] было установлено, что омические и «малошумящие» контакты к пленке SmS обеспечивает алюминий (Al), на который затем наносится слой никеля (Ni), предназначенный для крепления пайкой электроподводов. В качестве припоя для тонких медных (Cu) электроподводов к никелевым контактам обычно используют индий (In) или олово (Sn). Критерием добротности электрических контактов к пленке SmS в работе [187] служила предельно допустимая величина «белого шума» на контактах тензодатчиков при напряжении питания тензомоста постоянным напряжением до 5 V, которая принималась равной по модулю $0.2 \mu V/V$.

Одним из технологических преимуществ моносulfида самария как тензочувствительного материала оказалась его способность формировать поликристаллические пленки практически на любом субстрате, выдерживающим температуру $300^{\circ}C$ [187]. Технологическая обусловленность наличия субстрата пленки порождает необходимость каждый раз определять для вновь образованной композиционной структуры ее упругие и термоупругие свойства, которые наравне с большим числом других параметров (гистерезис,

ползучесть, ТКС и др.) необходимы для вычисления функции преобразования деформации созданного на ее основе тензорезистора [188].

В работе [189] была предпринята попытка расчета тензорезистивного эффекта в тонких полупроводниковых пленках монохалькогенидов самария (SmX) на поликристаллических диэлектрических подложках при постоянной температуре. Авторы работы исходили из того положения, что поликристаллические пленки SmX представляет собой конгломерат кристаллитов, хаотически ориентированных относительно направления деформирующего пленку усилия. В пренебрежении влиянием контактной разности потенциалов на границах [181] электросопротивление пленки в этом случае складывается из электросопротивлений отдельных кристаллитов. Коэффициент продольного тензосопротивления пленки (K_1) [185] записан в [189] без учета изменения ее размеров, которыми действительно можно пренебречь в случае высокой тензочувствительности исследуемого материала: $K_1 = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\Delta\rho_x}{\rho_0}$, где $\varepsilon = \frac{\Delta l_x}{l_0}$ – относительное удлинение пленки в направлении x ; Δl_x – абсолютное удлинение пленки в направлении x ; l_0 – исходный размер пленки в направлении x ; ρ_0 – удельное электросопротивление пленки; $\Delta\rho_x$ – приращение удельного электросопротивления пленки при деформации последней вдоль направления X . Далее относительное приращение удельного электросопротивления пленки $\frac{\Delta\rho_x}{\rho_0}$ было представлено в [189] как сумма произведений продольной и двух поперечных констант эластосопротивления на соответствующие им деформации. Указанные константы должны, в свою очередь, определяться усреднением компонент тензора эластосопротивления по всем неэквивалентным кристаллографическим направлениям отдельно выбранного кристаллита. Однако в работе была допущена ошибка в определении средних значений этих констант, поскольку усреднение проводилось не по всевозможным неэквивалентным кристаллографическим направлениям отдельно взятого кристаллита, а по всем неэквивалентным направлениям в системе координат, связанной с пленкой. Однако в этой координатной системе

направление продольной деформации пленки, а также направление электрического тока в ней, жестко задано исходными условиями поставленной задачи - расчетом K_1 пленки на подложке. Понятно, что подобное усреднение угловых множителей не имеет смысла, ибо с очевидностью приводит к ошибке вычислений. Обратим, в связи с изложенным, внимание на следующий факт: на рисунке, приведенном в [189], в системе координат пленки изображен единичный вектор \vec{e}_1 , задающий, по определению, как направление электрического тока в пленке, так и, соответственно, направление продольной деформации последней, и при этом направление \vec{e}_1 не совпадает с осью X системы координат пленки, вдоль которой, согласно исходным условиям, прилагаются растягивающие или сжимающие пленку напряжения и производится измерение K_1 . Авторы работы указанное противоречие проигнорировали. Помимо этого, для корректного определения K_1 необходимо также найти усредненное по всем неэквивалентным кристаллографическим направлениям произвольно выбранного кристаллита значение коэффициента Пуассона. В [189] такие расчеты не проводилась, ссылаясь на то обстоятельство, что упругие свойства поликристаллической пленки и ее носителя мало разнятся друг от друга. Если указанное равенство справедливо, то, действительно, определять усредненное значение коэффициента Пуассона нет необходимости. Однако принятое условие соблюдается не во всех случаях: в частности, можно указать на такие материалы как ситаллы, нередко используемые в роли субстратов пленок, упругие свойства которых сильно отличаются от таковых, присущих SmX .

На этом обзор литературных данных, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям особенностей процессов электропереноса и фазовых переходов под давлением в широкой группе редкоземельных полупроводников и металлов, можно считать завершенным. Критический анализ опубликованного материала обусловил возможность постановки ряда задач для последующих исследований в указанной области, перечисление каковых было приведено выше.

ГЛАВА II

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы синтеза поли- и монокристаллов монохалькогенидов редкоземельных металлов и твердых растворов на их основе

2.1.1. Синтез и характеристика поликристаллов монохалькогенидов редкоземельных металлов

Синтез монохалькогенидов редкоземельных элементов осуществляется в следующей последовательности. На первом этапе составляется композиция из редкоземельного металла (РЗМ) в виде мелкой стружки (чистота $\geq 99.9\%$) и халькогена в виде тонкодисперсного порошка (чистота $\geq 99.95\%$ для Se, Te и $\geq 99.99\%$ для S), которая загружается в кварцевую ампулу. Откаченная до 10^{-7} МПа и запаянная ампула помещается в специальную двузонную печь, в которой РЗМ нагревается до более высокой температуры, чем халькоген ($\approx 600^\circ\text{C}$ и $\approx 450^\circ\text{C}$, соответственно). Вещество, полученное в результате синтеза, брикетируется в пресс-формах при давлениях ~ 1 ГПа. Далее образцы подвергаются гомогенизирующему отжигу при температуре $\approx 1000^\circ\text{C}$ в запаянных в атмосфере осушенного аргона кварцевых ампулах. На этом этапе синтеза получают однородные по составу поликристаллические образцы монохалькогенидов Sm, Gd, Eu, Yb, Tm, La [1,2].

Для получения SmS в условиях промышленного производства и в лабораторной практике применяются два способа. Описание первого способа дано выше. Параллельно ему применяется и второй способ синтеза SmS, основанный на диффузионной реакции взаимодействия в твердой фазе металлического Sm с его полуторным сульфидом (Sm_2S_3) [3]. В этом случае металлический Sm в виде стружки и Sm_2S_3 в виде порошка с максимальным размером частиц $L \approx 100 \mu\text{m}$ перемешиваются, брикетируются и в молибденовой лодочке помещаются в кварцевую ампулу, заполненную аргоном под давлением $P \leq 0.005$ МПа. Ампула переносится в печь, где поддерживается

температура $\approx 950^{\circ}\text{C}$. Время выдержки составляет $\tau \approx 10$ h. Далее согласно технологическому процессу, следует гомогенизирующий отжиг, описанный выше.

В обоих случаях получают поликристаллы SmS со сходными структурными и электрическими свойствами, которые варьируют в пределах допустимых изменений параметров синтеза (см., например, [20]).

Возможности получения моносulfида самария не ограничиваются двумя вышеприведенными способами. Совместно со специалистами Муроранского технологического института (г.Муроран, о.Окинава, Япония) был разработан новый метод получения SmS, основанный на прохождении химической реакции между тригидридом самария (SmH_3) и его полупторным сульфидом ($\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$) [A1]. Суть его заключается в том, что на первом этапе синтеза порошки $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ и SmH_3 смешиваются в молярном соотношении 1:1,5. Далее смесь помещается в лодочку из BN_r и нагревается при 1000°C в течение 3 h в вакууме (остаточное давление $P < 2.6 \times 10^{-3}$ Pa). Для предотвращения окисления реакционной шихты кислородом лодочка закрывалась стаканчиком, выдавленным из титановой фольги. По окончании реакции конечный продукт измельчается в ступке и помещается в графитовую пресс-форму диаметром 10 mm. Пресс-форма с порошком полученного соединения помещается в вакуумную камеру и нагружается давлением $P \approx 50$ МПа. После того как камера откачивалась до остаточного давления 7.0×10^{-3} Pa, при помощи генератора импульсного электрического тока (SPS-511S, Sumitomo Coal Mining Co.) в ней проводилось спекание полученного порошка в течение 1 h при температуре 1200°C . В результате описанной процедуры получались поликристаллические образцы, номинально представляющие собой соединение - моносulfид самария. Наличие фазы SmS в синтезированном материале обнаруживается сразу по фазовому переходу на поверхности, проявляющемуся в изменении ее цвета с черного на золотисто-желтый, который возникает даже при незначительной полировке материала [7]. Согласно проведенным пикнометрическим исследованиям образцы имели

плотность $\approx 5.99 \text{ g/cm}^3$. Анализ состава полученных образцов позволил установить, что они содержат основную фазу SmS в количестве 75%, металлический Sm в количестве 6%, окисульфид $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ в количестве 8% и полуторный оксид Sm_2O_3 – 11%.

Электрические параметры образцов полученного соединения имели следующие значения: удельное электросопротивление $\rho = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (для образцов, получаемых методами 1 и 2, характерные значения $(2 \div 5) \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$), концентрация электронов проводимости $n = 2.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$ (для образцов, получаемых методами 1 и 2, характерны значения $n = (0.5 \div 3.5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Постоянная решетки SmS, кристаллизующегося в структурном типе $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (см.рис.2.1), согласно данным рентгеноструктурного анализа имела величину $a = 5.971(2) \text{ } \text{Å}$, что соответствует литературным данным. Область когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) оказалась равной $L = 320 \pm 50 \text{ } \text{Å}$. Эта величина рекордно мала для объемных образцов SmS. Она примерно в два раза меньше, чем у поликристаллов, получаемых методами 1 и 2, и позволяет сделать вывод о высокой степени дефектности образцов, содержащих к тому же большое количество посторонних фаз.

В настоящее время просматривается пока единственная возможность применения SmS, полученного описанным методом, а именно: получение на его основе тонкопленочных структур.

2.1.2. Синтез и характеристика монокристаллов монохалькогенидов редкоземельных металлов и твердых растворов на их основе

Монокристаллы монохалькогенидов редкоземельных металлов (РЗМ), отвечающие стехиометрическому составу, были получены методом направленной кристаллизации из расплава [2].

Для синтеза монокристаллов монохалькогенидов РЗМ мелкие ($\sim 0,1 \text{ mm}^3$) моно- и поликристаллы соответствующих составов помещались в танталовый или молибденовый тигель, который откачивался до давления $\sim 10^{-7} \text{ MPa}$

и затем герметизировался. Далее тигель помещался в кварцевую ампулу, наполненную осушенным аргоном. Ампула с тиглем запаивалась и размещалась в зоне действия высокочастотного индуктора, где осуществлялся индукционный нагрев образцов до температуры их плавления ($\approx 2200\div 2400^\circ\text{C}$). Для получения монокристаллов ампула с тиглем проходила через зону индуктора со скоростью $\sim 20\text{ mm/h}$, после чего подвергалась гомогенизирующему отжигу при температуре $\sim 1800^\circ\text{C}$. В конечном счете, в тиглях получались образцы в виде крупноблочных поликристаллов диаметром до 14 mm и длиной до 20 mm , из которых, в свою очередь, выкалывались по плоскостям спайности $\{100\}$ прямоугольные монокристаллические образцы размеров, необходимых для измерений (характерные размеры от $0.3\times 0.5\times 2\text{ mm}$ до $1\times 2\times 3\div 5\text{ mm}$).

Монокристаллы EuO были получены методом термического восстановления Eu_2O_3 в присутствии металлического европия в герметично заваренном молибденовом тигле.

Высокоомные монокристаллы YbS стехиометрического состава образцы выращивались в толстостенном герметичном тигле из тантала, способном выдержать высокое давление паров иттербия над расплавом при температуре плавления соединения ($T \approx 2400^\circ\text{C}$).

Монокристаллы твердых растворов выращивались по этой же технологии из поликристаллов SmS и соответствующего монохалькогенида РЗМ, взятых в определенном весовом соотношении.

Все образцы проходили рентгеноструктурный и фазовый анализы для установления однофазности и моно- или поликристалличности. У них определялись параметры решеток (с точностью $\pm 0.002\text{ \AA}$), области когерентного рассеяния (ОКР) и фазовый состав.

Состав синтезированных твердых растворов SmS-GdS , SmS-TmS определялся на основании полученных данных постоянных решеток и по закону Вегарда с точностью $\pm 0.3\%$ (соответствующей точности определения параметра решетки).

2.1.3. Синтез и характеристика монокристаллов гексаборидов редкоземельных элементов La, Sm, Eu и Yb

Монокристаллические образцы гексаборидов La, Sm, Eu и Yb были получены кристаллизацией из расплава алюминия [A2]. Ингредиенты расплава составлялись из гранул Al чистотой не менее 99.99%, соответствующих весовых количеств РЗ-металлов (чистота $\geq 99.9\%$) и аморфного бора в виде пудры (чистота $\geq 99\%$), взятых в стехиометрическом соотношении на гексаборид. Весовое отношение в расплаве РЗ-металла с бором к алюминию составляло $0.5 \div 1.0:10$.

Плавление реакционной смеси осуществлялось в алундовых тиглях в токе осушенного аргона. После прохождения реакции и остывания расплава образцы монокристаллов гексаборидов извлекались из слитков Al путем растворения последнего в разбавленной соляной кислоте. Затем кристаллы промывались дистиллированной водой, этиловым спиртом и высушивались.

Монокристаллы гексаборидов РЗМ выпадают из расплава алюминия в виде трех морфологических разновидностей: игл длиной $2 \div 5$ mm, пластин с размерами $\approx 2 \times 2 \times 0.1$ mm и изометрических кристаллов, сформированных гранями куба [100] в случае EuB_6 и с выходом граней кубооктаэдра или ромбододекаэдра в случае SmB_6 и YbB_6 объемом ~ 10 mm³.

Все гексабориды редкоземельных элементов (РЗЭ) кристаллизуются в структурном типе CaB_6 (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Постоянные решетки гексаборидов La, Eu, Yb и Sm, полученных раствор-расплавным методом, сведены в таблицу 2.1 [A2, A3]. На рис.2.2 представлены значения постоянных решеток ряда гексаборидов в зависимости от порядкового номера редкоземельного элемента ряда исследователей [A2-A4, 190]. Структуру указанных соединений можно рассматривать как объёмно-центрированную кубическую, в которой атомы РЗМ и октаэдры из атомов бора занимают позиции, аналогичные, соответственно, позициям ионов Cs^+ и Cl^- в кристал-

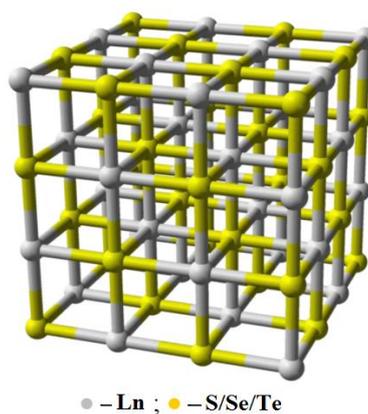


Рис.2.1. Кристаллическая структура халькогенидов РЗМ и твердых растворов на их основе (структурный тип NaCl/пр.гр. $Fm\bar{3}m$).

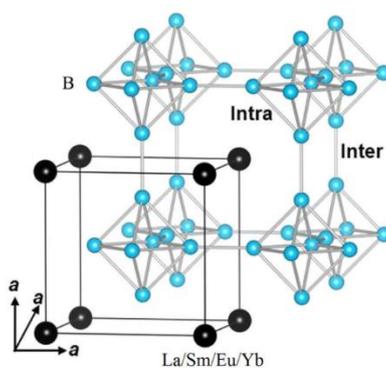


Рис. 2.2. Кристаллическая структура гексаборидов РЗМ (структурный тип CaB_6 /пр.гр. $Rm\bar{3}m$).

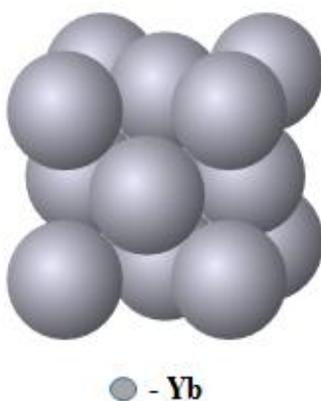


Рис. 2.3. Кристаллическая структура Yb при нормальных условиях (структурный тип Cu/пр.гр. $Fm\bar{3}m$).

лической решетке CsCl. Отличительной чертой такой структуры является наличие жесткого трехмерного каркаса из атомов бора, пустоты которого заняты атомами РЗМ (см.рис.2.2), причем период решетки мало меняется с изменением радиуса атомов РЗМ.

Таблица 2.1. Постоянные решеток гексаборидов РЗМ, полученных раствор-расплавным методом.

Вещество	LaB ₆	EuB ₆	YbB ₆	SmB ₆
Постоянная решетки, a (Å)	4.157±0.002	4.187±0.002	4.148±0.002	4.135±0.002

Постоянные решеток гексаборидов РЗМ (a), полученных различными методами рядом исследователей, отличаются друг от друга. На рис.2.4 представлены их значения для ряда гексаборидов в зависимости от порядкового номера редкоземельного элемента (РЗЭ) [A2,A4,190].

Синтезированные кристаллы гексаборидов La, Sm, Eu и Yb аттестовались также по величине удельного электросопротивления, концентрации свободных носителей заряда и микротвердости (см. таблица 2.2).

2.1.4. Синтез и характеристика поликристаллов моновисмутида лантана

Образцы для исследований представляли собой поликристаллы, которые готовились методом сплавления элементов (La, Bi) в стехиометрической пропорции с последующим гомогенизирующим отжигом [2]. Рентгенографический анализ показал, что LaBi кристаллизуется в структурном типе NaCl, имеет постоянную решетки $a = 6.57(1) \text{ \AA}$ и область когерентного рассеяния рентгеновских лучей $L \approx 320 \text{ \AA}$.

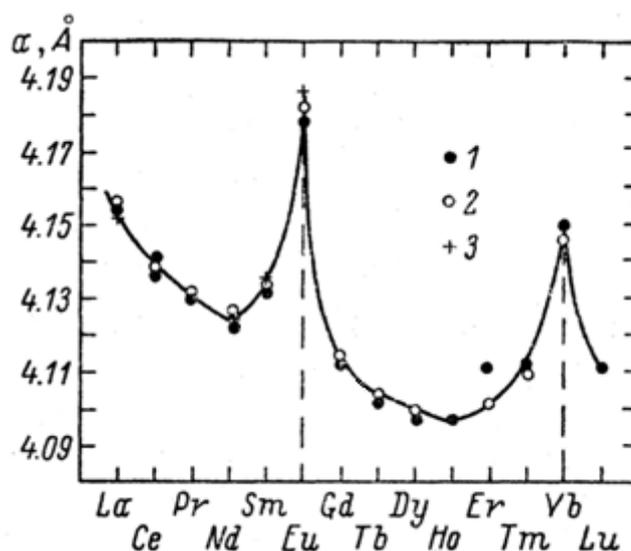


Рис.2.4. Зависимость периода решетки гексаборидов LnB_6 от порядкового номера редкоземельного элемента
1 - [190]; 2 - данные [191]; 3 - данные [A3].

Таблица 2.2. Микротвердость монокристаллов гексаборидов La, Sm, Eu и Yb.³⁾

Соединение	Микротвердость, 10^{-4} МПа	
	из [A2]	из [190]
LaB_6	2.62 ± 0.08 (P=1N)	2.77 (P=0.3 N)
SmB_6	2.50 ± 0.15 (P=0,5 N)	-
EuB_6	2.45 ± 0.12 (P=1.2 N)	2.66 (P=1 N)
YbB_6	2.45 ± 0.16 (P=0.5 N)	2.66 (P=1 N)

³⁾ В отличие от текста оригинала [A2] сделан перевод метрических единиц в систему SI; P – нагрузка на индентор.

2.2. Получение и характеристика поликристаллических плёнок

SmS и EuS

Поликристаллические плёнки моносульфида самария и твёрдых растворов на его основе были получены наиболее технологичным и отработанным для данного материала методом взрывного (дискретного) испарения порошка в вакууме [192]. Суть метода заключается в том, что приготовленный в виде порошка материал подаётся с помощью вибродозатора на раскалённую лодочку в течение $\approx 40\div 50$ с, а получившиеся в результате взрывного испарения пары осаждаются на нагретую подложку через соответствующую необходимой геометрии образца тонкоплёночной структуры или резистора маску. Через другую маску напыляются также металлические контактные площадки и выводные дорожки, к которым припаиваются (например, индием или оловянным припоем) либо приклеиваются контактной пастой, с последующей термообработкой, электроды. В том случае, если подложка исходно является электропроводящей (сталь, константан, Si и пр.), то предварительно на нее напыляется слой изолятора из SiO и только затем пленка P3-соединения. Вакуум при напылении плёнок составляет $10^{-3}\div 10^{-4}$ Pa. Температура вольфрамовой лодочки испарителя определяется при помощи оптического пирометра и составляет $T_{\text{исп.}} \approx 2500^\circ\text{C}$. Подложка («носитель») может быть вырезана из сапфира, плавленого кварца, слюды, стекла, нержавеющей стали, константана. В принципе, носитель может быть изготовлен из любого материала, выдерживающего нагревание до температур $\geq 300^\circ\text{C}$. В процессе синтеза плёнок использовались подложки из всех выше указанных материалов. Проведённые эксперименты по одновременному осаждению SmS на подложки из различного материала показали, что по своим электрическим и тензорезистивным свойствам полученные плёнки практически не различаются. Как показывает экспериментальная проверка, состав исходного материала при таком способе точно передаётся на плёнку. Толщины плёнок

выбирались в интервале $0.1 \div 0.2 \text{ }\mu\text{m}$, поскольку, как показано в [181], при больших толщинах ($0.3 \div 1 \text{ }\mu\text{m}$) постоянная кристаллической решётки материала плёнки (a) не одинакова по её толщине вследствие неконтролируемого разогрева плёнки и подложки при напылении. Указанный факт представляется весьма важным, так как величина a является одним из основных параметром, определяющих электрические свойства плёнок SmS [193,194]. Путем варьирования температуры подложки в процессах получения плёнок можно получать последние с различными значениями постоянных решетки. Толщины пленок определялись с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Исследованные пленки SmS имели постоянные кристаллической решетки $a=5.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$, ОКР $L=280 \text{ \AA}$ и толщины до $h \leq 1 \text{ }\mu\text{m}$.

2.3. Рентгеноструктурный анализ тонких поликристаллических пленок моносльфидов самария и европия

Состав и величина параметра кристаллической решетки, а также величина области когерентного рассеяния (ОКР) пленок контролировались путем рентгеноструктурного и фазового анализов.

Рентгеноструктурный анализ всех образцов осуществлялся гониодифрактометрическим методом из дифрактограмм ($\theta \div 2\theta$ сканирование), полученных на рентгеновском дифрактометре обычного назначения ДРОН-2 в $K(\alpha, \beta)$ -излучениях медного анода.

Ввиду важности для проведённых исследований такого параметра как ОКР остановимся подробнее на погрешности его определения. Известно [195, 196], что величина погрешности измерения зависит от размера ОКР. Точность измерений повышается с уменьшением размера ОКР до такой степени, что для величин $L \sim 100 \text{ \AA}$ уже отпадает необходимость пользоваться эталоном для ее повышения, при этом абсолютная величина погрешности последних составляет $\approx 10 \text{ \AA}$. Максимальная погрешность измерения ОКР составляет $\sim 20 \%$ и имеет место при величинах ОКР порядка тысяч ангстрем. Таким образом, ожидаемые в LnX величины ОКР могут быть измерены с точностью до $\pm 10\%$,

что вполне приемлемо, и данная методика была использована в проводимых исследованиях.

2.4. Аппаратура высокого давления

Изучение влияния всестороннего сжатия на процессы электропереноса в РЗ-металлах и полупроводниках (редкоземельных элементах и соединениях на их основе) потребовало, в силу существенных различий их свойств, применения целой линейки аппаратов высокого давления (АВД), перекрывающих барический диапазон от 0.1 МПа до 35 GPa.

Основное внимание было сконцентрировано на исследованиях в условиях гидростатического сжатия, поскольку гидростатические аппараты позволяют измерять температуру и давление внутри камеры с высокой точностью, а экспериментальные результаты, полученные в условиях гидростатического давления, имеют однозначное физическое толкование и могут быть сопоставлены с теоретическими расчетами.

2.4.1. Низкотемпературная установка высокого давления

Простейшей установкой для изучения температурных зависимостей коэффициентов электропереноса испытуемых материалов при гидростатическом давлении до 15 МПа в интервале температур от 4.2 К до 300 К является устройство, представленное на рис. 2.5.

В качестве среды, передающей давление, использовался гелий-4. Поскольку He_4 переходит в твердую фазу при $T=4.2$ К, при давлениях выше 13 МПа [197], исследуемый образец во время эксперимента всегда находится в условиях гидростатического сжатия.

Температура образца измерялась с помощью включенного в прямом направлении калиброванного диода КД503А и медь-константановой термопары (при $T \geq 40$ К). Точность измерения температуры во всем температурном диапазоне была не хуже ± 0.05 К.

Термостатирование камеры осуществлялось прецизионным регулятором температуры БПРТ-1 и нагревателем из константановой проволоки (ПЭШ0К-0,2), намотанной бифилярно на корпус камеры. Задатчиком температуры в диапазоне $4.2 \div 40$ К служил угольный резистор производства фирмы Alien Bradley (США), при $T > 40$ К использовалась медь-константановая термопара.

Напуск газообразного гелия из баллона в камеру осуществлялся по стальному (1ХГ8Н9Т) капилляру через систему мембранных и игольчатых вентилях; сброс давления газа происходил через редуктор в систему сброса гелия. Давление измерялось установленным на редукторе прецизионным трубчатым манометром с точностью до $5 \cdot 10^{-2}$ МПа.

2.4.2. Автономная клапанная камера высокого давления

Исследования в области гидростатических давлений до 1.5 GPa проводилось с использованием автономных камер высокого давления клапанного типа с жидкой средой, передающей давление [198]. Основное достоинство таких камер заключается в их небольших размерах, сохранении работоспособности при упругой и даже пластической деформации внутреннего рабочего объема. Один из вариантов клапанной камеры высокого давления представлен на рис. 2.6.

Измерительные провода вводятся в камеру через конусное отверстие в пробке, проходят через двойной электроизолирующий слой прокладок из полиэтилентерефталата (PET), герметизированных эпоксидным клеем, и уплотняются обращенным конусом. Электросопротивление изоляции измерительных проводов во всем диапазоне генерируемых давлений остается не ниже 5 GΩ.

В качестве среды, передающей давление, использовалась полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5, которая отличается широким диапазоном рабочих температур (от -90°C до $+265^{\circ}\text{C}$) и затвердевает при давлении $P \approx 1.8$ GPa [199] при комнатной температуре. Для ПЭС-5 характерна химическая

инертность, очень низкая испаряемость, хорошая растворимость в ряде органических растворителей. Кроме того, ПЭС-5 обладает гидрофобными и диэлектрическими свойствами, взрывобезопасна, термостойка и не токсична.

Давление в камере создавалось закачивающим устройством [200]; процедура фиксации и сброса давления описана там же.

2.4.3. Разработка автономной клапанной оптической камеры высокого давления

Для проведения оптических исследований при высоких гидростатических давления до 1.5 GPa была разработана малогабаритная трехконная камера с клапанным входом [A5]. Камера имеет три оптических ввода, на опорных поверхностях которых (10÷11 класс шероховатости) устанавливаются оптические окна $\varnothing 6 \times 6$ mm из ориентированного лейкосапфира (α -Al₂O₃). Небольшие размеры камеры (55x70x90 mm) позволяют размещать ее на месте стандартной кюветы промышленных оптических спектрометров для изучения комбинационного и релеевского рассеяний света, люминесценции, поглощения и отражения света в компримируемых материалах в широком температурном интервале (вплоть до температур жидкого гелия). Конструкция оптической камеры представлена на рис. 2.7. В области исследования редкоземельных полупроводников камера использовалась для наблюдения *in situ* процессов прямого и обратного фазовых переходов в SmS и некоторых твердых растворов на его основе (преимущественно составов Sm_{1-x}Gd_xS). Именно благодаря указанным наблюдениям было установлено, что поверхности образцов моносulfида самария и его твердых растворов с гадолинием, претерпевающих обратные фазовые переходы при декомпрессии, не меняют металлический («золотой») цвет на исходный черный при обратном фазовом переходе. В дальнейшем

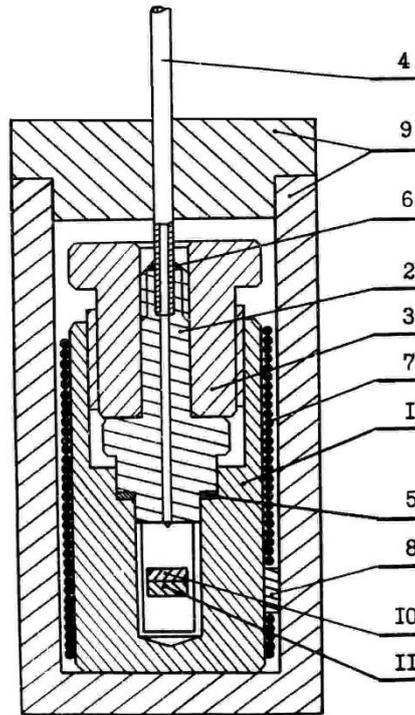


Рис. 2.5. Низкотемпературная камера давления.

1 - корпус камеры (бронза БР-Б2); 2 - пробка; 3 - поджимной болт;
 4 - стальной капилляр (1ХГ8Н9Т); 5 - прокладка из индия; 6 - припой
 ПСр-40; 7- нагреватель; 8 - датчик температуры; 9 - теплозащитный
 экран (пенополиуретан); 10 - образец; 11 - термометр электросопротивления.

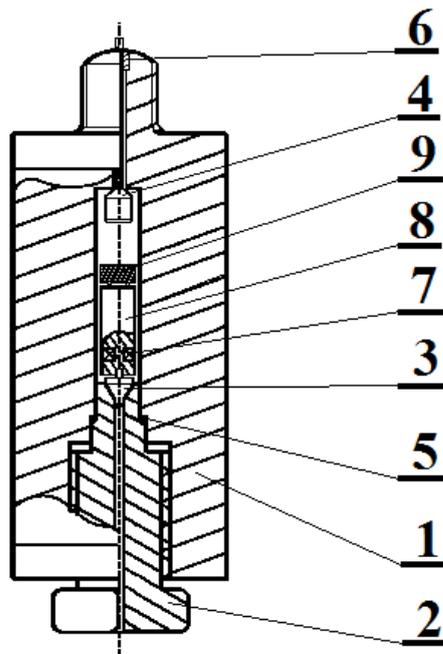


Рис. 2.6. Конструкция клапанной камеры высокого давления для исследования электросопротивления, термоэдс и эффекта Холла до 1.5 GPa

1 – корпус камеры (бронза БР-Б2, HRC 38÷42; ст. ХВГ, HRC 48÷52); 2 – пробка (бронза БР-Б2, HRC 38÷42; ст. ХВГ, HRC 55÷58); 3 – запирающий конус электровводов (бронза БР-Б2, HRC 38÷42, ст. ШХ15, HRC 60÷62); 4 – запирающий клапан (бронза БР-Б2, HRC 38÷42, ст. ШХ15, HRC 60÷62); 5 – прокладка (медь М0); 6 – пружина клапана (БР-Б2, HRC 38÷42); 7 – манганиновый датчик давления; 8 – стойка для исследуемого образца; 9 – нагреватель.

этот обнаруженный факт побудил провести специальное исследование по изучению сохранения высокобарической фазы SmS при циклическом нагружении испытываемых образцов с прохождением точек прямого и обратного фазовых переходов (см. гл. V). Оптическая камера высокого давления прошла также успешную апробацию в экспериментах по изучению барических и температурных зависимостей фазовых превращений в кристаллах ферроэластиков (см., например, [А6,201]).

2.4.4. Автономная поршневая камера высокого давления с внешней поддержкой

Гидростатическое давление до 3.0 GPa создавалось в стандартных камерах типа «поршень-цилиндр» с внешней поддержкой (см. рис. 2.8) [202,203]. Во избежание пластической деформации поршней последние были выполнены из карбида вольфрама ВК6М. Средой, передающей давление, служил бензин Б-70 («калоша»).

2.4.5. Камера высокого давления типа «лунка-тороид»

Для проведения экспериментов в диапазоне давлений до 12 GPa применялась камера высокого давления типа «лунка-тороид» [204], устройство которой представлено на рис. 2.9. Давление в камере создается за счет комбинации сжатия и истечения твердой среды, находящейся между пуансонами аппарата, в результате сближения последних под действием возрастающего усилия прессы. В результате движения пуансонов навстречу друг другу твердая среда сжимается и частично истекает в образовавшуюся при их сближении узкую щель. Давление в центральной камере аппарата удерживается как силами внутреннего трения материала контейнера, так и силами его трения о поверхность пуансонов. При возрастании нагрузки прессы расстояние между пуансонами уменьшается, при этом силы трения возраста-

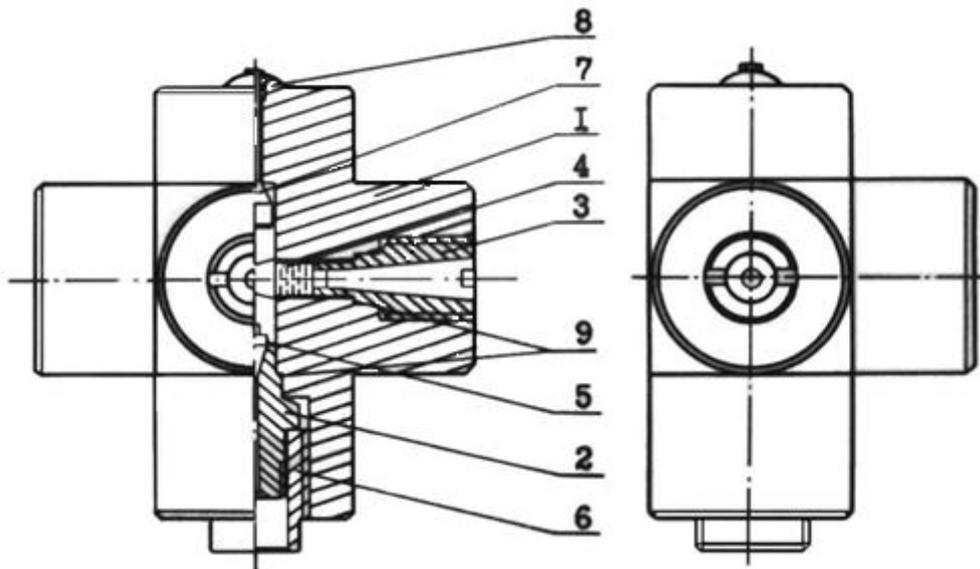


Рис.2.7. Автономная оптическая камера высокого гидростатического давления [А5]

1 – корпус камеры (ст. 40X13, HRC 42÷47); 2 – электроввод (ст.ХВГ, HRC 52÷57); 3 – оптический ввод (3 шт.; ст.ХВГ, HRC 52÷57); 4 – окно (3 шт.) из лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); 5 – запирающий обращенный конус электровводов (ст.ХВГ, HRC 52÷57); 6 – болт поджимной (ст.ХВГ, HRC 52÷57); 7- запирающий клапан (ст. ШХ15, HRC 60÷62); 8 – пружина клапана.

ют, соответственно возрастает и максимальное удерживаемое аппаратом давление. При полной рабочей нагрузке между торцами наковален образуется запирающий слой заусениц из материала контейнера. Этот слой является наиболее деформированным и сжатым материалом в камере высокого давления, который способствует созданию запирающего эффекта, предотвращающего вытекание основной массы контейнера из полостей, образованных углублениями в наковальнях.

На практике применяется целый ряд модификаций таких камер, отличающихся формой углублений (сфера; сфера, сопряженная с конусом, и др.) и рельефом торцов («елочка», «ромашка» и пр.), не затрагивающих принципиальных особенностей конструкции. Так, в процессе настоящих исследований помимо наковален «лунка-тороид», использовался также и промышленный вариант камер, центральное углубление матриц которых имеет во фронтальном сечении форму трапеции, а кольцевая канавка – разностороннего треугольника (см. рис. 2.10). Основная область применения таких камер - синтез алмаза, кубического нитрида бора и сверхтвердых композиционных материалов для режущих пластин в промышленных условиях.

Указанная камера обладает следующими характеристиками:

- диапазон генерируемых давлений, GPa – до 6;
- максимальная рабочая температура, K – 2700;
- рабочий объем, cm^3 – 1.5.

Ячейки высокого давления для камер типа «лунка-тороид» или, проще говоря, контейнеры вытачивались из цельных заготовок пирофиллита, катлинита или литографского камня, а для промышленных камер – прессовались вручную или на таблетировочной машине из смеси различных фракций порошка литографского камня на связке из 5%-го раствора декстрина с после-

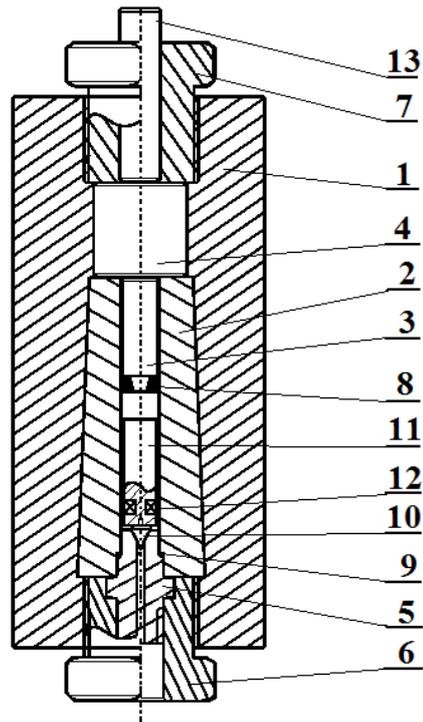


Рис. 2.8. Схема камеры высокого давления для исследований электросопротивления и термоэдс до 3,0 GPa

1 – внешний корпус камеры (ст. 40X13, HRC 42÷45); 2 – внутренний корпус камеры (ст.ХВГ, HRC 55÷58); 3 – поршень (ВК6М); 4 – толкатель (ст. ШХ15, HRC 60÷64); 5 – пробка (ст. ХВГ, HRC 58÷62); 6 – болт поджимной (ст. ХВГ, HRC 58÷62); 7 – болт стопорящий (ст. ХВГ, HRC 58÷62); 8 – прокладка поршня (медь М0); 9 – прокладка пробки (медь М0); 10 – запирающий конус электровводов (ШХ15, HRC 60÷62); 11 – стойка для образцов; 12 – манганиновый датчик давления; 13 – поршень-толкатель (ВК6М).

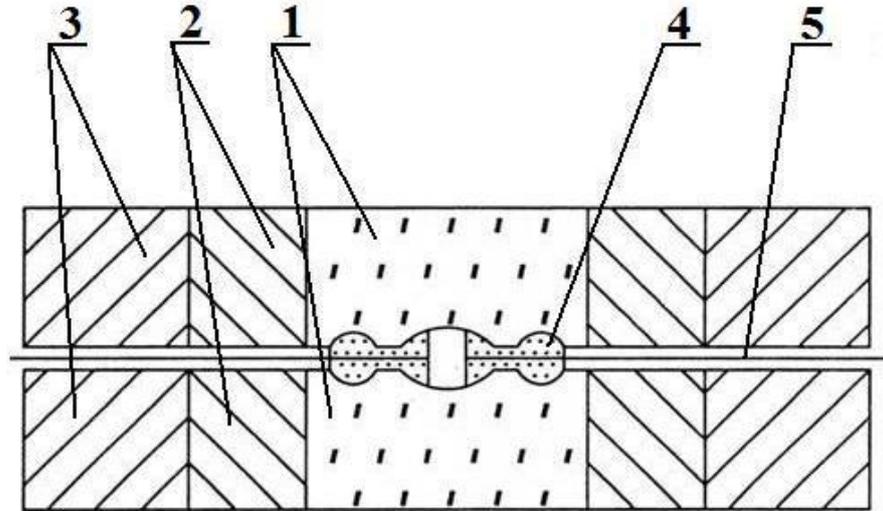


Рис.2.9. Схема камеры высокого давления «лунка-тороид»

1 – наковальни «лунка-тороид» (ВК-6М); 2 – внутренние поддерживающие кольца (ст.45ХМНФА); 3 – внешние поддерживающие кольца (ст.30ХГСА); 4 – ячейка (контейнер) высокого давления (литографский камень – разновидность CaCO_3 или пирофиллит (алюмосиликат с примесями MgO , FeO и Fe_2O_3); 5 – электровводы.

дующей просушкой при температуре до 200°C.

В процессе научных исследований и промышленного производства оснащенные контейнерами камеры высокого давления размещаются между твердосплавными подставками, скрепленными поддерживающими стальными кольцами.

Наковальни с контейнером, подставки и система охлаждения (по необходимости), образуют аппарат высокого давления типа «наковальни с углублениями», основные особенности которого заключается в технологичности изготовления и эксплуатации (см. рис. 2.11) [205]. Несомненным достоинством таких конструкций является их устойчивая работа даже в случае возможных небольших погрешностях в оснащении ячейки высокого давления, как то: несоосности пуансонов, перекосы опорных плит пресса и т.п.

Во всем диапазоне генерируемых давлений, даже при максимально допустимой нагрузке на аппарат, между его пуансонами всегда остается достаточно большая ширина щели, что позволяет ввести в зону высокого давления большое количество электровводов (до 24-х при полезном объеме камеры $\approx 2 \text{ см}^3$ [206-208]). Электровводы надежно работают как при увеличении степени сжатия, так и при снижении нагрузки на него. Не исключается также многократное циклирование по давлению в одном эксперименте.

Дополнительным преимуществом камер «лунка-тороид» является возможность проведения исследовательских работ в условиях гидростатического сжатия. С этой целью в центральной отверстии контейнера размещается самоуплотняющаяся фторопластовая ампула, заполненная сжимаемой жидкостью, не затвердевающей во всем исследуемом барическом диапазоне.

Схемы устройств самоуплотняющихся ампул высокого давления для различных экспериментов и отдельные элементы их конструкций приведены на рис. 2.12 а, б, в, г [206-208].

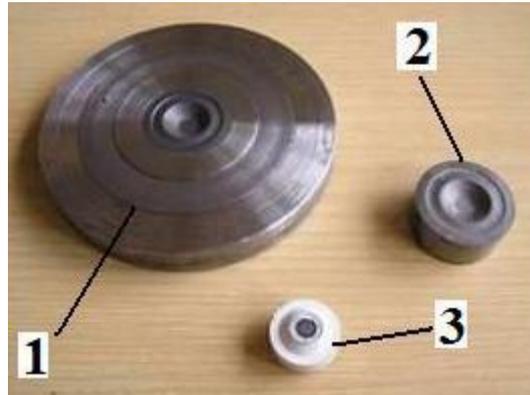


Рис.2.10. Вариант камеры высокого давления «лунка-тороид», используемый в промышленном производстве искусственных алмазов, КНБ и сверхтвердых композиционных материалов (СТКМ)

1 – наковальня (пуансон камеры высокого давления) с поддерживающими кольцами; 2 – наковальня (ВК-6М); 3 – реакционный контейнер в сборе.

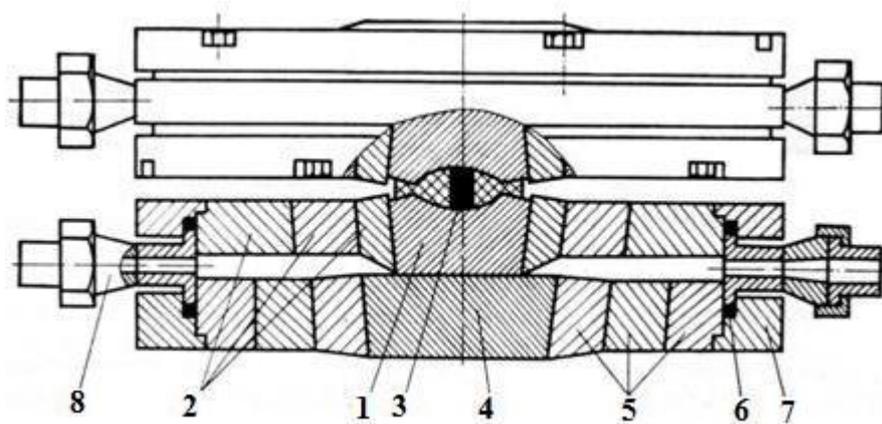


Рис. 2.11. Схема аппарата высокого давления типа «наковальни с углублениями»

1 – наковальни; 2 – кольца, поддерживающие наковальни; 3 – контейнер; 4 – подставка; 5 – система поддержки подставки; 6 – уплотнения; 7 – корпус; 8 – штуцер системы охлаждения.

В настоящее время известно весьма ограниченное число жидкостей, обеспечивающих истинно гидростатические условия всестороннего сжатия в сравнительно широком диапазоне давлений. Данные о барических пределах гидростатичности при $T=300$ К жидкостям, широко применяемых в экспериментальной технике высоких давлений, сведены в таблицу 2.3.

Проведение исследований электрических и термоэлектрических изучаемых материалов при более высоких давлениях принципиально возможно только в твердофазных средах.

2.4.6. Разработка двухступенчатой камеры высокого давления

С целью расширения барического диапазона в исследованиях по изучению влияния на материалы всестороннего сжатия в [A7] была предложена конструкция, представляющая собой двухступенчатый АД (см. рис. 2.13).⁴⁾ В качестве первой ступени аппарата выступает камера «наковальни с углублениями», внутри которой располагаются наковальни Бриджмена [210] из сверхтвёрдого композиционного материала (СТКМ), выполняющие роль второй ступени. Под действием прессовой нагрузки (F) всестороннее сжатие материала контейнера первой ступени обеспечивает нарастающую с давлением поддержку наковальням Бриджмена, между которыми также развивается давление, превосходящее по величине таковое первой ступени. В результате применения описываемой конструкции с использованием твердосплавных матриц промышленного варианта в экспериментах по изучению термоэлектрических свойств РЗ-металлов Yb, Pr, Tm и Lu в аппарате удалось достичь давлений ≈ 12 GPa (см. ниже, гл. III).

Наковальни второй ступени были выполнены из композиционного материала на основе BN_c на связке из нитридов и боридов Ti и Al (аналог Sumiboron BNC200/BNC300). Синтез такого СТКМ осуществлялся в АД под

⁴⁾ Аналогичная конструкция двухступенчатого АД позднее была опубликована в [209].

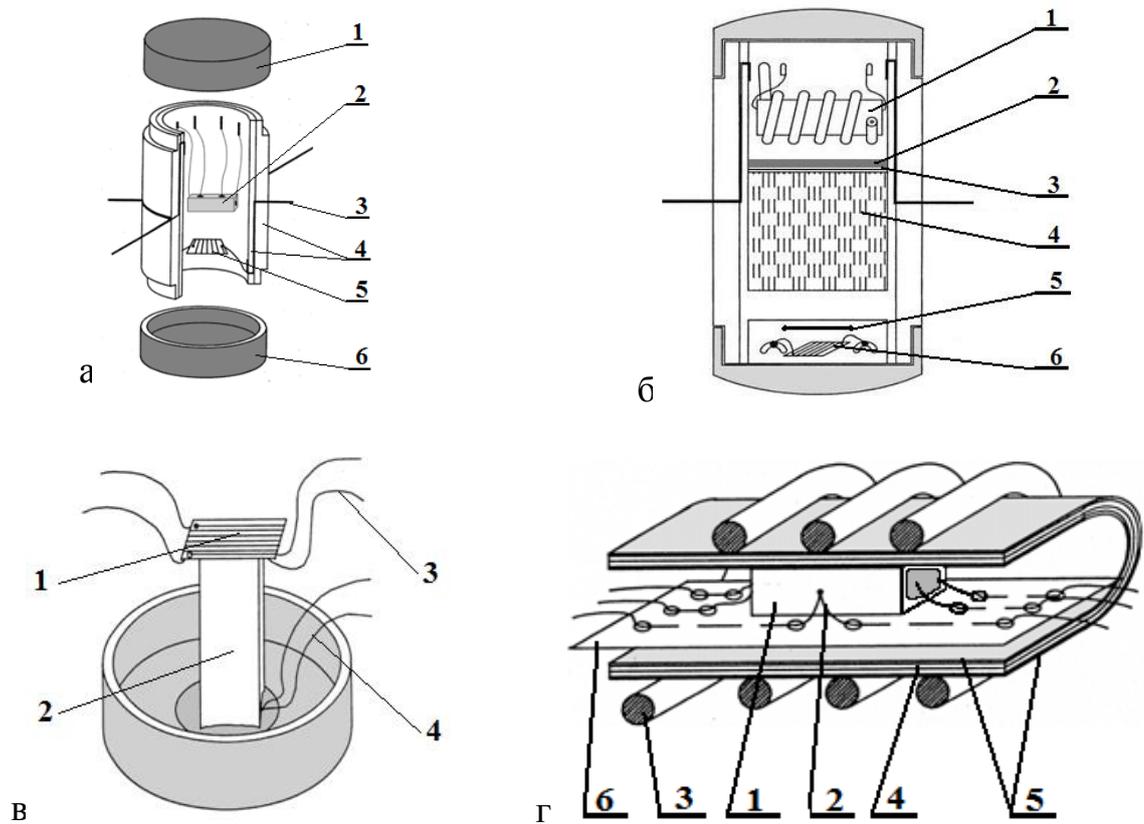


Рис.2.12. Схемы устройств самоуплотняющихся ампул высокого давления и отдельные элементы их конструкций

а – ампула для исследования барических зависимостей электросопротивления: 1 – верхняя крышка; 2 – исследуемый образец; 3 – электровводы; 4 – фторопластовая ампула; 5 – датчик давления; 6 – нижняя крышка; б – ампула для исследования температурных зависимостей электросопротивления при гидростатическом сжатии: 1 – нагреватель; 2 – слюдяной изолятор; 3 – тепловой экран (Cu, Al); 4 – минеральная вата; 5 – висмутовый репер; 6 – датчик давления; в – сборка для исследования термоэдс образцов при высоком гидростатическом давлении: 1 – нагреватель; 2 – образец; 3 – «горячая» термопара; 4 – «холодная» термопара; г – конструкция нагревателя с образцом и термопарой для исследования температурных зависимостей электросопротивления при высоком давлении: 1 – образец; 2 – термопара; 3 – провод нагревателя; 4 – медная фольга; 5, 6 – слюдяные изолирующие пластинки.

Таблица 2.3. Барические пределы гидростатичности некоторых жидкостей, применяемых в экспериментальной технике высоких давлений при $T=300$ К.

Наименование применяемой жидкости и ее состав	Предел гидростатичности, GPa	Литература
Бензин «калоша» (Б-70)	3.7	[214]
Глицерин-вода 2.4:1	5.3	[214]
Петролейный эфир	5.5	[215]
n-Пентан-изопентан 1:1	6.5	[215]
Метанол-этанол 4:1, обезвоженная Na	10.4	[216]

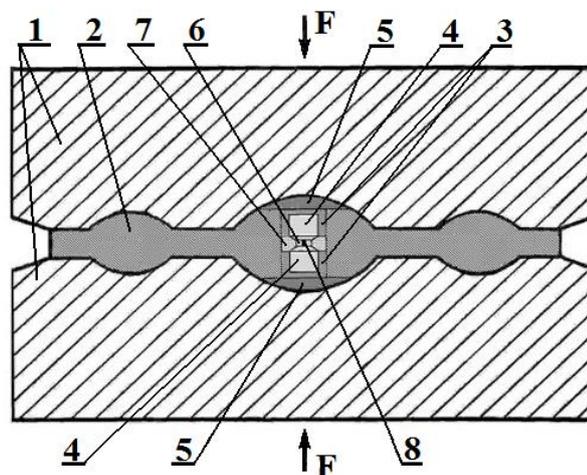


Рис. 2.13. Схема двухступенчатой камеры высокого давления [А7]

1 – твердосплавные матрицы (ВК6М); 2 – контейнер (CaCO_3); 3 – твердосплавные опоры (ВК6М); 4 – металлические прокладки (Cu; Ст3; порошок гексагонального нитрида бора (BN_h) на органической связке и др.); 5 – наковальни из СТКМ; 6 – среда, передающая давление (BN_h); 7 – контейнер второй ступени (CaCO_3); 8 – образец.

давлением $P \approx 6$ GPa. Полученные в результате синтеза таблетки композита шлифовались по опорным плоскостям и цилиндрической образующей для придания им в верхней части формы усеченного конуса. Подставки для наковален спекались из стандартной промышленной шихты твердого сплава ВК6.

2.4.7. Установка высокого давления с алмазными наковальнями до 35 GPa

Установка высокого давления до 35 GPa, фотография которой приведена на рис. 2.14, представляет собой конструкцию, включающую поддержанные твердосплавными вставками и бандажными кольцами алмазные наковальни, узел направляющих и юстировки, а также редуктор и система рычагов способные развить усилие до 50 kN. Схема блока алмазных наковален приведена на рис. 2.15. Метрологические характеристики установки и описание специфических особенностей работы с ней приведены в [211-213].

Высокое давление развивается под действием нагружающих сил на малых торцевых площадках наковален, диаметр которых варьирует от 0.4 до 1.0 mm. Конструкция, по существу, представляет собой миниатюрную камеру «тороид» с центральными вставками из сверхтвердого композиционного материала, оснащенную автономным нагрузочным узлом. Поскольку синтетические алмазы обладают высокими значениями электро- и теплопроводности установка позволяет с приемлемой точностью проводить измерения электропроводности и термоэдс компримируемых материалов.

2.5. Методики измерения давления, удельного электросопротивления, термоэдс и температуры в аппаратах высокого давления

2.5.1. Манганиновый манометр сопротивления.

Реперные материалы на область давлений до 35 GPa

В условиях гидростатического сжатия в качестве датчика давления использовалась манганиновая проволока $\varnothing 0.05$ mm, свободно бифилярно на-

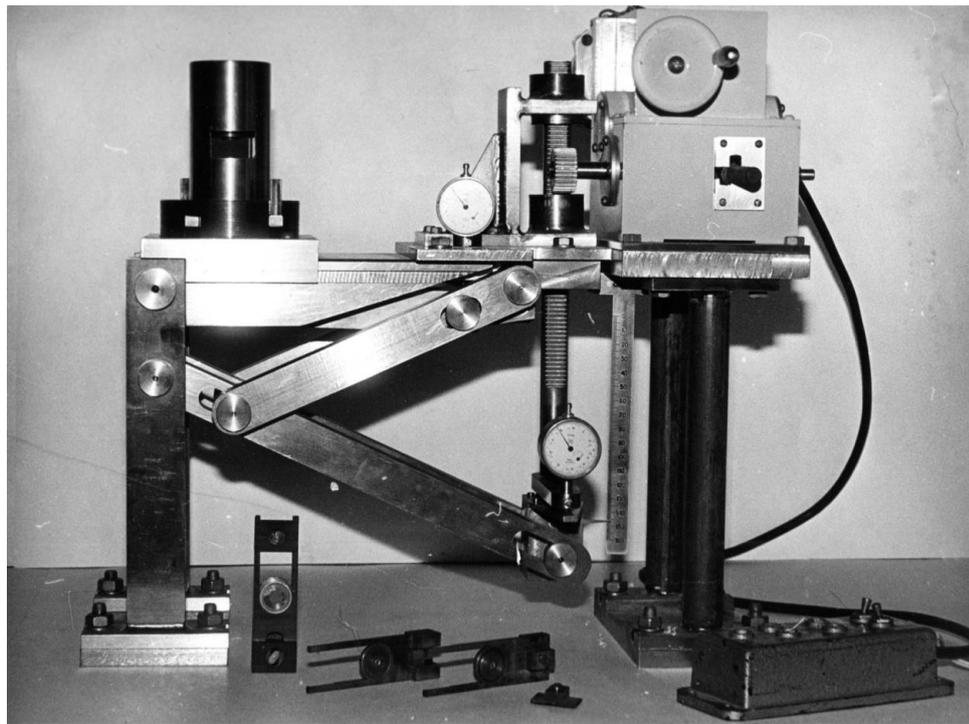


Рис. 2.14. Общий вид установки высокого давления до 35 GPa с алмазными наковальнями.

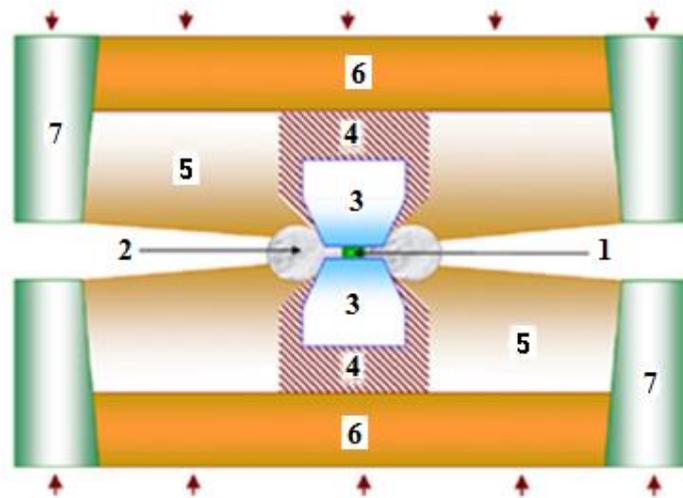


Рис. 2.15. Схема блока алмазных наковален установки высокого давления
 1 – образец; 2 – ячейка высокого давления (литографский камень); 3 – наковальни из синтетических поликристаллических алмазов («карбонадо») с диаметром рабочих площадок $\varnothing 0.4\div 1$ mm; 4 – поддерживающие наковальни оболочки из твердого сплава (WC-Co), синтезируемые вместе с поликристаллами алмаза⁵⁾; 5 – поддерживающие кольца из твердого сплава; 6 – опорные площадки из твердого сплава; 7 – поддерживающие кольца из термообработанной стали; стрелками показано направление сжимающих сил.

⁵⁾ В более раннем варианте конструкции алмазные наковальни устанавливались в несквозные отверстия твердосплавных опор по плотной посадке [219]. С целью выравнивания напряжений, возникающих на опорных концах алмазных наковален, в [А8] было предложено подсыпать в отверстия твердосплавных опор небольшое количество микропорошка кубического нитрида бора (BN_c) фракции 0/3, имеющего промежуточную между твердым сплавом и алмазом твердость, и затем покрывать его тонкой индиевой пластинкой. В процессе предварительного поджатия алмазных наковален напряжения на опорных концах последних выравниваются, а избыток индия экструдируется в пространство между цилиндрическими поверхностями твердосплавных опор и наковален, обеспечивая, тем самым, также их боковую поддержку.

мотанная на стойку – держатель образца или на бумажную основу (см. рис. 2.12 а). Манганин - сплав меди с 11% марганца и 2.5-3% никеля - имеет объемноцентрированную структуру, при которой не возникает остаточных деформаций. Сопротивление датчика почти линейно зависит от давления вплоть до 3.0 GPa (до 1.0 GPa с погрешностью 0.7%, до 3.0 GPa – несколько процентов). Барический коэффициент электросопротивления применявшегося в настоящей работе манганина $K = -\Delta R / (R_0 \cdot \Delta p)$ составлял $2.47 \cdot 10^{-5} \text{ 1/MPa}$ (обычно он лежит в пределах $2.0 \cdot 10^{-5} \div 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$), где ΔR - изменение сопротивления манганинового датчика; R_0 — его начальное сопротивление; Δp - повышение давления [217]. Температурная зависимость электросопротивления манганина имеет достаточно пологий максимум вблизи комнатной температуры, однако во избежание ошибок в определении давления рекомендуется поддерживать рабочую температуру датчика с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ [218].

В ответственных экспериментах показания манганинового датчика проверялись по фазовым превращениям в реперном материале - Vi при $P=2.550 \pm 0.006 \text{ GPa}$ и $P=7.67 \pm 0.18 \text{ GPa}$ [208]. Коррекция давления при наличии репера не превышала $10 \div 20 \text{ MPa}$. Использование для определения электросопротивления датчика шестиразрядных цифровых приборов позволяет реально достичь чувствительности к изменению давления $0.5 \div 1 \text{ MPa}$.

Исследование температурных зависимостей электросопротивления испытуемых материалов в АД «тороид» потребовало применения метода «холодного манганина» [208], при котором датчик давления находится в температурно-изолированном от испытуемого образца объеме фторопластовой ампулы (см. рис. 2.12 б). Теплоизоляция между верхней и нижней частями ампулы позволяет сохранять температуру манганинового датчика вблизи комнатной. Экспериментально показано, что при температуре образца $\approx 600^\circ\text{C}$ манганиновый датчик нагревался всего на $5 \div 10^\circ\text{C}$ выше комнатной

температуры, что вносило незначительную и легко учитываемую погрешность в определение давления.

Давление в камерах при литостатическом сжатии определялось резистивным методом по фазовым переходам в веществах-реперах: в Bi (2.55 и 7.67 GPa), PbTe (5.05 GPa), Ba (5.53 GPa), Sn (9.4 GPa), Pb (13.15 GPa), ZnS (16.4 GPa), GaP (21.5 GPa) и пр. [155, 197] с последующим построением для каждого типа АД градуировочных зависимостей генерируемого давления от усилия пресса.

Обращает на себя внимание тот факт, что для барического диапазона 10÷13 GPa реперные материалы отсутствуют, в то время как этот интервал давлений чрезвычайно важен, поскольку в нем классические одноступенчатые аппараты «лунка-тороид» работают на предельном линейном участке нагрузочной характеристики. На основании проведенных исследований в [A9] был предложен новый реперный материал – стехиометрический SmTe, претерпевающий структурный фазовый переход первого рода типа NaCl→CsCl под давлением ≈ 11 GPa при комнатной температуре (более подробно см. ниже).

2.5.2. Изучение барической зависимости термоэдс висмута в среде гексагонального нитрида бора и ее использование для калибровки аппаратов высокого давления до 9 GPa

Основным недостатком АД с литостатическим сжатием является наличие сдвиговых деформаций в зоне высокого давления. Их присутствие может привести к существенным искажениям экспериментальных данных: к ошибкам в оценках величин коэффициентов электропереноса, появлению «новых» фазовых переходов или, наоборот, пропуску реально существующих. По этой причине для проведения корректных измерений в условиях литостатического сжатия проводился поиск твердофазных материалов, способных обеспечить максимально возможную степень гидростатичности генерируемого давления. В результате проведенных экспериментов было

установлено, что наиболее перспективным в этом смысле материалом является мелкодисперсный (размер фракции $\leq 10 \mu\text{m}$) порошок гексагонального нитрида бора (BN_h). Экспериментальные данные, полученные в среде с BN_h , прекрасно совпадают с таковыми, полученными в гидростатических условиях. Поясним сказанное на примере работы [A10], в которой была исследована барическая зависимость термоэдс (S) поликристаллического Bi в условиях литостатического сжатия в среде BN_r . Ранее поведение $S(P)$ Bi изучалось в [220] в среде ПЭС-5 в условиях, весьма приближенных к гидростатическому сжатию, до давлений 6 GPa. При этом на зависимостях $S(P)$ Bi были обнаружены особенности, обусловленные полиморфными превращениями BiI-II , BiII-III и BiIII-IV (нумерация фаз висмута взята из [197]), определены порядок величины и знак S каждой из указанных фаз. В другой работе [221] термоэдс Bi исследовалась в условиях литостатического сжатия до 8.4 GPa в пирофиллите, и при этом фазовые превращения BiII-III , BiIII-IV , BiIV-V и BiV-VI методом термоэдс не были зафиксированы. Возможно, это явилось следствием существенной негидростатичности генерируемого давления. В связи изложенным представлялось целесообразным провести повторные эксперименты по изучению барических зависимостей термоэдс полиморфных модификаций BiI-VI именно в условиях литостатики в широком барическом диапазоне, перекрывающим все достижимые по давлению критические давления фазовых переходов в изучаемом металле. Испытуемые образцы поликристаллического Bi (чистотой не менее 99.99 %) представляли собой кусочки проволоки диаметром 0.5 mm и длиной 3÷4 mm, полученные экструзией исходного слитка через фильеру. Результаты измерений термоэдс Bi в диапазоне давлений $P \leq 9$ GPa при температуре $T=300$ K изображены на рис. 2.16. На приведенном графике отчетливо видны все пять фазовых превращений в Bi в указанном барическом диапазоне.

Помимо самостоятельного научного интереса, заключающегося в том, что впервые были определены знак, численные значения термоэдс и ее

барических производных одновременно для пяти фаз высокого давления V_i , работа имеет и очевидную прикладную ценность: в ней показана возможность построения нагрузочных характеристик АВД методом термоэдс с помощью одного реперного вещества в практически значимом диапазоне давлений. Дополнительные эксперименты по отработке методики измерения термоэдс в условиях литостатического сжатия проводились также на поликристаллах Pr [A11]. В барическом диапазоне до 9 GPa зависимость термоэдс $S(P)$ Pr хорошо согласуется с таковой, полученной в условиях гидростатических давлений [222] (см. далее рис. 3.22, гл. III). Совпадение результатов измерений S_{Pr} в условиях гидростатики и литостатики свидетельствует о достоверности получаемых в среде BN_h экспериментальных данных.

2.5.3. Методы измерения электросопротивления материалов в аппаратах высокого давления

Измерения электросопротивления под давлением проводились по классической четырехзондовой или квазичетырехзондовой схемах (см. рис.2.12 а и г, соответственно). Сравнительное исследование показало, что квазичетырехзондовый метод не вносит заметных искажений в измеряемое электросопротивление исследованных материалов, и поэтому он при проведении экспериментов использовался достаточно часто.

Определенные трудности возникли при изучении барических зависимостей электросопротивления высокоомных ($R > 100 \text{ k}\Omega$) полупроводниковых образцов EuO и YbS в аппаратах «тороид». Причина этого заключалась в том, что материал контейнера (пирофиллит, катлинит, литографский камень) содержит кристаллизационную воду, которая при сжатии последнего образует сеть проводящих каналов, шунтирующих электрические измерительные цепи испытуемых образцов. Радикальное решение проблемы состояло в применении в аппарате «лунка-тороид» широко известного метода измерения электросопротивления высокоомных полупро-

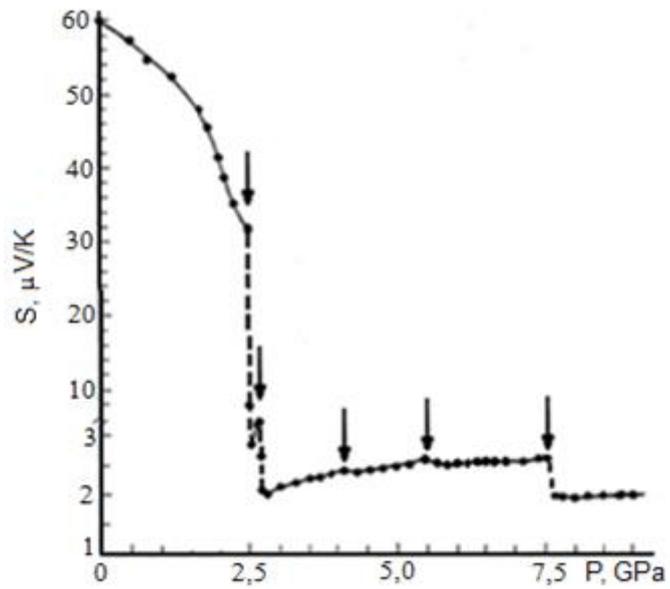


Рисунок 2.16. Барическая зависимость термоэдс V_i до 9 GPa [A10]
Стрелками показаны критические давления фазовых превращений.

водников и диэлектриков - использование электрических экранов [208,А12]. Согласно этому методу часть электропроводов к образцу, проходящая через материал контейнера до наружной боковой поверхности фторопластовой ампулы, представляла собой коаксиальный кабель, который был образован тонкостенным экраном из нержавеющей стали и измерительным проводом. Пространство между ними заполнялось порошком оксида алюминия или магния (см. рис.2.17). При указанном способе измерения электросопротивления высокоомных образцов токи утечки через материал контейнера попадают на экран и замыкаются, минуя наноамперметр, на источник тока и не искажают результаты эксперимента. В дальнейшем была установлена возможность использования промышленных коаксиальных проводников небольшого наружного диаметра ($\varnothing 1 \div 1.5$), например, термопарных кабелей серии КТМС в оболочке из нержавеющей стали.

Несколько иной метод измерения электропроводности и термоэдс - на прижимных контактах – был реализован в установке высокого давления до 35 ГПа (схема сборки представлена на рис. 2.18).

Исследуемые образцы размерами $\approx 0.2 \times 0.2 \times 0.1$ мм закладывались в отверстие $\varnothing 0.25$ мм в центре сжимаемой прокладки из литографского камня (см.рис.2.19).

В процессе измерения электросопротивления алмазные наковальни использовались в качестве электропроводов, а потенциальными контактами служили платино-серебряные (Pt-Ag) ленточки шириной 0.1 мм и толщиной ≈ 5 μm .

Несколько слов необходимо сказать о методике измерения электросопротивления тонких пленок на переменном токе в области низких температур, а также изучении частотных зависимостей их электросопротивления. Эксперименты по исследованию температурных зависимостей в электросопротивления пленок диапазоне температур $4.2 \div 300$ К проводились в гелиевом криостате на переменном токе на двух частотах 17 и 37 Hz с использованием усилителя переменного тока с синхронным

детектированием SR830 фирмы Stanford Research Systems [A13]. Напряжение питания в электрическую схему подавалось с выхода встроенного в усилитель генератора синусоидального сигнала с выходным напряжением 5 V, находящимся в фазе с опорным напряжением усилителя. Испытуемые образцы включались в измерительную цепь последовательно с балластным резистором $R=10\text{ M}\Omega$. Поскольку сопротивление всех пленок даже при 4.2 K оказалось ниже 120 k Ω , можно считать, что последние в процессе исследований подключались в измерительную схему генератора стабильного тока $I\approx 0.5\text{ }\mu\text{A}$. Температура образцов измерялась кремниевым диодом DT-470-SD12 фирмы LakeShore с помощью контроллера температуры DRC-91C той же фирмы. Плавная регулировка температуры осуществлялась путем перемещения платформы с образцом и датчиком температуры (в медном стакане) в парах гелия с помощью шагового двигателя.

Исследования частотных зависимостей электросопротивления проводились методом сравнения падения переменного напряжения варьируемой частоты на испытуемых материалах и прецизионных резисторах, причем в качестве последних использовались безиндуктивные резисторы ТВО-0.5 с допуском $\pm 2.5\%$, имеющие весьма малую емкость.

2.5.4. Четырехзондовый метод измерения удельного электросопротивления материалов на образцах малых размеров

Известно, что четырехзондовый метод измерения удельного электросопротивления ρ [$\Omega\cdot\text{m}$] обеспечивает высокие метрологические показатели получаемых с его помощью результатов и при этом не требует создания омических контактов к образцу [223]. Условием его применимости с точки зрения формы образца является наличие гладких поверхностей, линейные размеры которых превосходят линейные размеры системы зондов. К недостаткам указанного метода следует отнести неоднородное распределение силовых линий напряженности электрического поля по сечению образца,

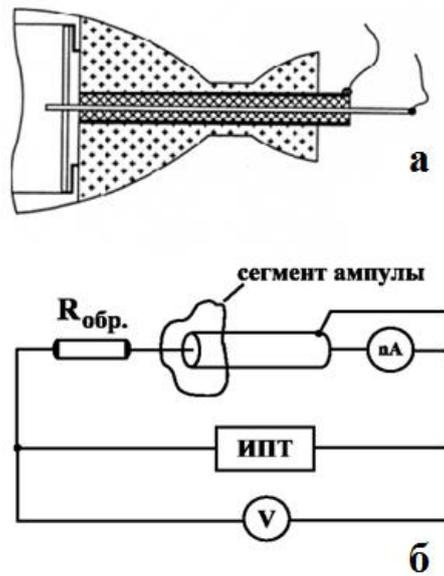


Рис. 2.17. Конструкция коаксиального электроввода в зону высокого давления (а) и схема измерения электросопротивления высокоомных образцов (б); ИПТ – источник постоянного тока [208, А12].

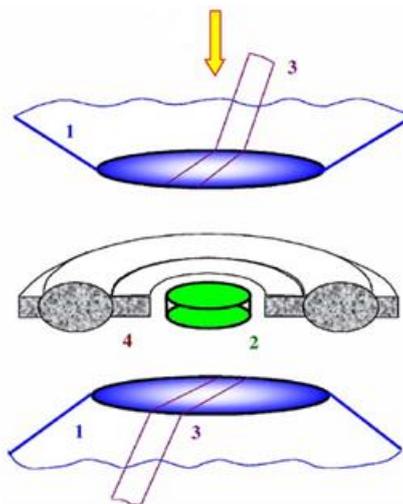


Рис.2.18. Схема сборки для измерения электропроводности и термоэдс в аппарате с алмазными наковальнями

1 – алмазные наковальни; 2 – образец; 3 – потенциальные контакты (платино-серебряные ленточки); 4 – контейнер высокого давления (литографский камень); стрелкой показано направление теплового потока, создающего температурный градиент на образце.

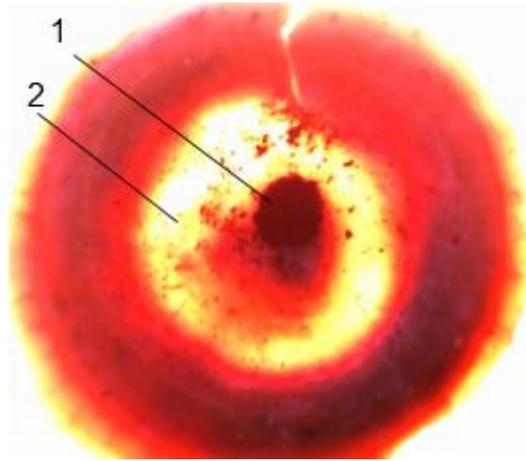


Рис.2.19. Фотография образца (TmSe) в контейнере алмазной камеры высокого давления

1 – образец; 2 – область высокого давления.

обуславливающую необходимость в ряде случаев сначала теоретически рассчитывать распределение в нем электрического потенциала φ , а затем находить взаимосвязь между удельным электросопротивлением и экспериментально измеряемыми величинами – током и напряжением. Применение в проводимых исследованиях образцов достаточно больших размеров «правильных» геометрических форм (цилиндр, параллелепипед) позволяет свести к минимуму погрешности определения электрических параметров испытуемых материалов, связанные с неоднородностью распределения в них электрического потенциала. В частном случае применения образцов в виде параллелепипедов высокая точность измерений электросопротивления достигается в том случае, когда расстояние между токовыми контактами значительно (более чем в 5 раз) превышает его толщину, поскольку при этом линии тока проходят параллельно граням параллелепипеда, направленным вдоль максимального размера последнего.

Изучение и характеристика гальваномагнитных свойств монокристаллов РЗМ и твердых растворов на их основе встречается с серьезной проблемой синтеза крупных совершенных монокристаллов. В то же время, благодаря совершенной спайности по плоскостям $\{100\}$ не представляет особого труда выколоть из крупноблочных поликристаллов указанных материалов объекты для исследований в форме правильных параллелепипедов небольших размеров. Как правило, приготовленные указанным способом образцы представляют собой монокристаллы с максимальными размерами, не превышающими $3 \div 5$ мм. Для получения аутентичных результатов на таких образцах необходимо вносить соответствующие расчетные поправки в эмпирически получаемые данные.

С целью вычисления корректировочных поправок к экспериментальным результатам рассчитаем пространственное распределение потенциала φ в образце, имеющего форму параллелепипеда со сторонами a , b и c , через который протекает стационарный ток I (см. рис. 2.20). Для расчета распределения потенциала в образце введем декартову систему координат X ,

Y, Z. На переменные (x, y, z) при этом накладываются следующие ограничения: $0 \leq x \leq a$; $0 \leq y \leq b$; $0 \leq z \leq c$. Предположим далее, что токовые и потенциальные контакты на образце имеют предельно малые размеры с площадью $\varepsilon^2 \rightarrow 0$. Отсюда следует, что плотность тока, протекающего через токоподводы $j = I/\varepsilon^2$. Координаты токоподводов: токовый ввод – $(x_0^+; y_0^+, c)$, токовый вывод – $(x_0^-; y_0^-, c)$, потенциальный контакт высокого потенциала – $U_+(x_p^+, y_p^+, c)$, низкого – $U_-(x_p^-, y_p^-, c)$. Допустим, что удельная электропроводность образца равна σ [$\Omega \cdot m$]⁻¹. Тогда для потенциала φ можно записать уравнение Лапласа с граничными условиями Неймана:

$$\Delta\varphi=0 \text{ [224]}; \quad (2.1)$$

$$j_x|_{x=0a} = -\sigma \frac{\partial\varphi}{\partial x} |_{x=0} = 0; j_y|_{y=0b} = -\sigma \frac{\partial\varphi}{\partial y} |_{z=0} = 0; j_z|_{z=0} = -\sigma \frac{\partial\varphi}{\partial z} |_{z=0} = 0;$$

$$j_z|_{z=c} = -\sigma \frac{\partial\varphi}{\partial z} |_{z=c} = (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^+|) \cdot \theta(\varepsilon - |y - y_0^+|) - \\ - (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^-|) \cdot \theta(\varepsilon - |y - y_0^-|), \text{ где } \theta - \text{ тэта-функция.} \quad (2.2)$$

Уравнения (2.1) решается стандартным выбором функции потенциала φ : $\varphi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$ [224].

Отсюда:

$$\Delta\varphi = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = 0; \quad (2.3)$$

при условии:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\alpha^2; \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\beta^2; \quad \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = \gamma^2;$$

$\alpha^2 + \beta^2 = \gamma^2$, где α^2 и β^2 – произвольные положительные числа.

Решение можно представить в виде линейных суперпозиций функций вида: $\varphi = \exp(\pm i\alpha x) \cdot \exp(\pm i\beta y) \cdot \exp(\pm \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} z)$. (2.4)

Конкретный вид функций и допустимые значения постоянных α и β определяются из граничных условий (2.2):

$$X = \cos(\alpha x), Y = \cos(\beta y), Z = \text{ch}(\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} z); \quad (2.5)$$

$$\alpha_n = n\pi/a, \beta_m = m\pi/b, \gamma_{nm} = \pi \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}. \quad (2.6)$$

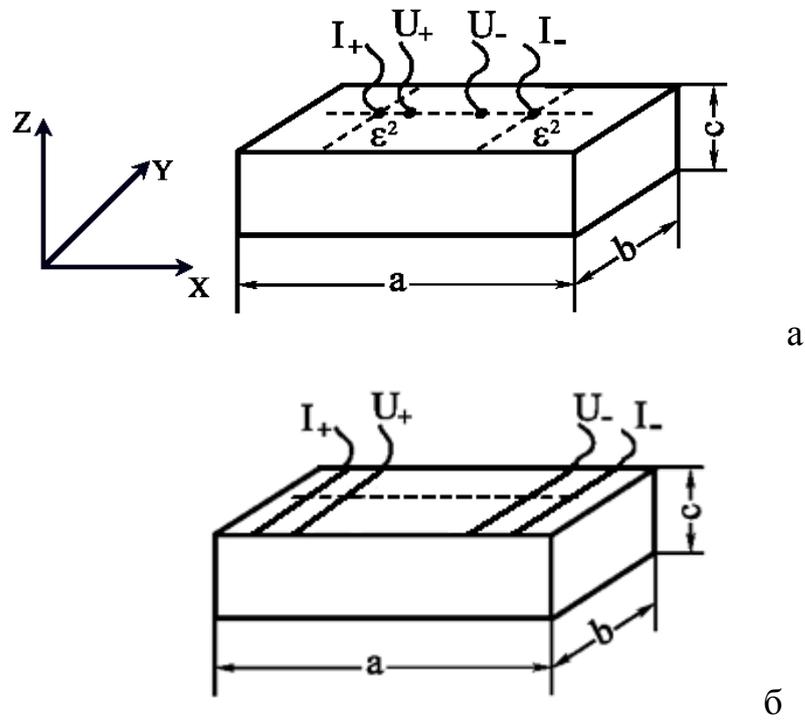


Рис. 2.20. Модель образца монокристалла LnX с контактами, используемая для расчета его удельного электросопротивления четырехзондовым методом
 а – точечные контакты;
 б – ленточные контакты.

Сумма всех частных решений представляет собой общее решение уравнения с заданными граничными условиями:

$$\varphi(x,y,z) = \sum_{n,m}^{\infty} A_{nm} \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b}y\right) \cdot \operatorname{ch}\left(\pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} \cdot z\right). \quad (2.7)$$

Коэффициенты A_{nm} разложения потенциала φ в двойной ряд Фурье по ортогональным функциям можно определить из последнего граничного условия:

$$\begin{aligned} j_z|_{z=c} = -\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial z} |_{z=c} = \\ -\sigma \sum_{n,m}^{\infty} A_{nm} \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b}y\right) \cdot \operatorname{sh}\left(\pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}c\right) \pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} |_{z=c} = \\ (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^+|) \theta(\varepsilon - |y - y_0^+|) - (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^-|) \theta(\varepsilon - |y - y_0^-|). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Разложим правую часть равенства (2.8) в двойной ряд Фурье:

$$\begin{aligned} (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^+|) \theta(\varepsilon - |y - y_0^+|) - (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^-|) \theta(\varepsilon - |y - y_0^-|) = \\ \sum_{n,m}^{\infty} \chi_{nm} \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b}y\right), \text{ где} \\ \chi_{nm} = \\ \frac{\int_0^a dx \int_0^b (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^+|) \theta(\varepsilon - |y - y_0^+|) - (I/\varepsilon^2) \cdot \theta(\varepsilon - |x - x_0^-|) \theta(\varepsilon - |y - y_0^-|) \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b}y\right) dy}{\int_0^a \cos^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cdot \int_0^b \cos^2\left(\frac{m\pi}{b}y\right)} = \\ \frac{4I}{ab} \cdot \left[\cos\left(\frac{n\pi}{a}x_0^+\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b}y_0^+\right) - \cos\left(\frac{n\pi}{a}x_0^-\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b}y_0^-\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Отсюда находим амплитуды гармоник A_{nm} :

$$\begin{aligned} A_{nm} = -\frac{4I}{ab \cdot \sigma \cdot \operatorname{sh}\left(\pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}c\right) \pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}} \times \\ \times \left[\cos\left(\frac{n\pi}{a}x_0^+\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b}y_0^+\right) - \cos\left(\frac{n\pi}{a}x_0^-\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b}y_0^-\right) \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Окончательно получаем выражение для потенциала φ , подставляя (2.10) в (2.7):

$$\begin{aligned} \varphi(x,y,z) = -\sum_{n,m}^{\infty} \frac{4I \left[\cos\left(\frac{n\pi}{a}x_0^+\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b}y_0^+\right) - \cos\left(\frac{n\pi}{a}x_0^-\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b}y_0^-\right) \right]}{a \cdot b \cdot \sigma \cdot \operatorname{sh}\left(\pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}c\right) \cdot \pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}} \times \\ \times \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b}y\right) \cdot \operatorname{ch}\left(\pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}z\right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Разность потенциалов U между потенциальными контактами, имеющими координаты (x_p^+, y_p^+, c) и (x_p^-, y_p^-, c) :

$$U = \sum_{n,m}^{\infty} \frac{4I \left[\cos\left(\frac{n\pi}{a} x_0^+\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_0^+\right) - \cos\left(\frac{n\pi}{a} x_0^-\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_0^-\right) \right]}{a \cdot b \cdot \sigma \cdot \text{sh}\left(\pi \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} c\right) \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}} \cdot \text{ch}\left(\pi \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} c\right) \times \\ \times \left[\cos\left(\frac{n\pi}{a} x_p^-\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_p^-\right) - \cos\left(\frac{n\pi}{a} x_p^+\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_p^+\right) \right]. \quad (2.12)$$

Окончательно удельное электросопротивление образца определяется по формуле:

$$\rho = U / \sum_{n,m}^{\infty} \frac{4I \left[\cos\left(\frac{n\pi}{a} x_0^+\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_0^+\right) - \cos\left(\frac{n\pi}{a} x_0^-\right) \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_0^-\right) \right]}{a \cdot b \cdot \text{sh}\left(\pi \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} c\right) \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}} \cdot \text{ch}\left(\pi \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} c\right) \times \\ \times \left[\cos\left(\frac{n\pi}{a} x_p^-\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_p^-\right) - \cos\left(\frac{n\pi}{a} x_p^+\right) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{b} y_p^+\right) \right]. \quad (2.13)$$

Отметим тот факт, что уравнение (2.7) при соответствующем преобразовании граничных условий (2.2) и (2.8) позволяет вычислять удельное электросопротивление ρ , измеряемое четырехзондовым методом, при произвольном расположении токовых и потенциальных контактов на внешних поверхностях образца.

Расчет пространственного распределения электропотенциала ϕ в рамках упрощенной модели ранее был проведен в работе [225] для образцов полупроводникового моноселенида самария (SmSe), имевших форму параллелепипедов с размерами $\approx 3 \times 2 \times 1$ mm. В качестве токовых и потенциальных зондов в этой работе рассматривались бесконечно тонкие проводящие полоски (ширина полоски $\varepsilon \rightarrow 0$), расположенные на поверхности испытуемого объекта. В указанной модели принималось, что зонды располагаются параллельно и зеркально симметрично плоскости, проходящей через центр образца перпендикулярно направлению наибольшего размера последнего, касаясь при этом его противоположащих ребер. На практике нанесение подобных контактов, особенно на образцах небольших размеров, сопряжено со значительными трудностями. Поэтому представляет определенный интерес рассмотреть более общую математическую модель, исключаящую

требование зеркально симметричного расположения токоподводов, но сохраняющую условие их перпендикулярности направлению максимального размера образца. В этом случае координатная зависимость электропотенциала φ может быть записана в виде:

$$\varphi(x,y,z) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{n\pi}{a} z\right), \quad (2.14)$$

а граничные условия Неймана -

$$\begin{aligned} j_z|_{z=c} = -\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial z} |_{z=c} = -\sigma \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{n\pi}{a} c\right) \cdot \frac{n\pi}{a} = \\ \frac{I}{\varepsilon b} [\theta(\varepsilon - |x - x_0^+|) - \theta(\varepsilon - |x - x_0^-|)], \end{aligned} \quad (2.15)$$

где x_0^+ и x_0^- - абсциссы точек ввода и вывода тока I ; θ - тэта-функция.

Также, как и выше, для определения коэффициентов A_n в (2.14) разложим в ряд Фурье правую часть выражения (2.15) по функциям:

$$\frac{I}{\varepsilon b} [\theta(\varepsilon - |x - x_0^+|) - \theta(\varepsilon - |x - x_0^-|)] = \sum_{n=1}^{\infty} \chi_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{a} x\right). \quad (2.16)$$

Амплитуды гармоник χ_n разложения (2.16) находятся по стандартным формулам [225]:

$$\chi_n = -\frac{I \cdot [\cos(\frac{n\pi}{a} x_0^+) - \cos(\frac{n\pi}{a} x_0^-)]}{b \cdot \int_0^a \cos^2(\frac{n\pi}{a} x) dx} = \frac{4I}{ab} \cdot \{\sin[\frac{n\pi}{2a} (x_0^+ + x_0^-)] \cdot \sin[\frac{n\pi}{2a} (x_0^+ - x_0^-)]\}. \quad (2.17)$$

Далее, из (2.15) и (2.16) находим A_n :

$$A_n = 4 \cdot \frac{I}{\pi \cdot b \cdot \sigma} \cdot \sum_n \frac{\{\sin[\frac{n\pi}{2a} (x_0^+ + x_0^-)] \cdot \sin[\frac{n\pi}{2a} (x_0^+ - x_0^-)]\}}{n \cdot \operatorname{sh}(\frac{n\pi}{a} c)} \quad (2.18)$$

и, окончательно, для функции φ получаем:

$$\varphi(x,y,z) = \frac{4I}{\pi b \sigma} \cdot \sum_n \frac{\{\sin[\frac{n\pi}{2a} (x_0^+ + x_0^-)] \cdot \sin[\frac{n\pi}{2a} (x_0^+ - x_0^-)]\}}{n \cdot \operatorname{sh}(\frac{n\pi}{a} c)} \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{n\pi}{a} z\right). \quad (2.19)$$

Отметим, что в отличие от рассматриваемой выше общей модели уравнение для φ (2.19) оказывается существенно проще (ср. с (2.11)), так как оно зависит только от одной переменной (x), поскольку потенциальные контакты расположены на поверхности уровня $z = c$. В этом и состоит преимущество расчета распределения потенциала φ в образце при токоподводящих и потенциальных контактах в виде тонких ленточек.

Оценка показывает, что точность определения удельного электросопротивления материалов согласно предложенной в [225] методике составляет $\approx 3\%$.

2.5.5. Измерение температурных зависимостей электросопротивления в аппаратах высокого давления

В процессе исследования температурной зависимости электросопротивления в АД испытываемый образец с термопарой на слюдяной подложке помещался в миниатюрный электронагреватель, который представлял собой намотанный на каркас из медной фольги нихромовый или константановый провод (см. рис.2.12 г). Каркас изолировался от подложки с образцом и от нагревательного провода при помощи листочков фольги. В камерах до 2.0 GPa для предотвращения замыкания электрических цепей на корпус аппарата каждый элемент нагревателя изолировался высокотемпературным лаком. Температура образца измерялась либо медь-константановой, либо хромель-алюмелевой термопарами.

Совокупность получаемых в ходе высокотемпературных исследований изобар электросопротивления позволяет делать выводы о происходящих под давлением изменениях в строении электронных спектров и процессах электропереноса в исследуемых веществах. При интерпретации экспериментальных данных следует, однако, обращать внимание на ряд нюансов. Во-первых, следует учитывать возможное влияние на результаты измерений конвекционных потоков передающей давление жидкости в нагревателе. Этой проблемы можно избежать, «укутывая» образец с нагревателем «шубой» из минеральной ваты [A14], и, разумеется, размещая сам нагреватель в верхней части камеры или измерительной ячейки. Во-вторых, в силу незначительного операционного объема камер высокого давления, следует учитывать прирост давления в них при повышении температуры нагревателя. При нагреве до $100\div 150^{\circ}\text{C}$ такой прирост может составлять до $0.03\div 0.05$ GPa. В некоторых случаях, в частности при изучении

РЗ-полупроводников, это может сказаться на точности расчетных параметров перестройки их электронного спектра под давлением. В-третьих, следует учитывать температурную зависимость электросопротивления манганинового датчика давления.

Образцы для экспериментов представляли собой поликристаллы РЗ-металлов и Вi, поли- и монокристаллы РЗ-полупроводников и твердых растворов и структур на их основе, а также поликристаллические пленки, сформированные на различных подложках. Размеры поли- и монокристаллов в зависимости от типа применяемого для их исследований АД варьировали от 0.003 mm^3 до 1 cm^3 , а поликристаллические пленки имели размеры $\approx (0.6 \times 0.6 \times 0.008) \text{ mm}^3$ при базовой площади подложки $(3 \times 1.8) \text{ mm}^2$ [44]. Контакты к объемным образцам припаивались индием, к поликристаллическим пленкам - оловом или свинцово-оловянными припоями, а в случае с Вi они просто вплавлялись в тело образца [А10].

2.5.6. Методы измерения термоэдс в аппаратах высокого давления

Для изучения поведения термоэдс в барическом диапазоне до 3 GPa образец размещается на стойке таким образом, чтобы тепловой поток вдоль его максимального размера распространялся вертикально вниз к основанию камеры. Термопары медь-константан, провода которых с диаметром 0.05 mm и 0.03 mm, соответственно, предварительно приваривались друг к другу в растворе поваренной соли, а затем подпаивались индием к верхнему и нижнему торцам образца. Непосредственно над верхним концом образца размещался, либо просто к нему приклеивался, плоский миниатюрный нагреватель, выполненный из нескольких витков константановой проволоки $\varnothing 0.03 \div 0.06 \text{ mm}$ на каркасе из слюды. Нижним торцом образец упирался в медный теплосток из провода $\varnothing 1.5 \div 2.0 \text{ mm}$, который своим противоположным концом касался хвостовика запирающего конуса. С помощью нагревателя в образце создавался стационарный тепловой поток с разностью температур между его «горячим» и «холодным» (верхним и нижним) торцами $\approx 3 \div 5^\circ\text{C}$. По

аналогичной методике проводились барические исследования термоэДС пленок; спаи термопар в этом случае спаивались на контактные площадки пленок (см. рис. 2.20).

В аппаратах «тороид» в зависимости от условий эксперимента размещение образцов в зоне высокого давления и способы создания температурного градиента в них могут существенно различаться. При исследовании термоэДС в условиях гидростатического сжатия до 9 GPa образец вместе с предварительно подпаянными к нему медь-константовыми термопарами припаивался индием или сплавом Вуда к нижней крышке ампулы высокого давления. К верхнему торцу образца приклеивался нагреватель, после чего вся сборка (см. рис.2.12 в) размещалась во фторопластовой ампуле. Тепловой поток от нагревателя, проходя через образец и нижнюю крышку ампулы, обеспечивал температурный перепад на образце $\approx 3 \div 5^\circ\text{C}$. При этом нижний торец образца остался при температуре практически равной комнатной.

В условиях литостатического сжатия испытуемый материал размещался либо вертикально вдоль главной оси симметрии ячейки высокого давления, либо в ее горизонтальной плоскости зеркальной симметрии (см. рис. 2.21 а, б).

Температурный градиент на образце (предпочтительно - вдоль его максимального размера) создавался либо одним миниатюрным нагревателем, аналогично тому, как это осуществляется при гидростатическом сжатии (рис. 2.21 а), либо попеременно двумя нагревателями, расположенными в горизонтальной плоскости вблизи его противоположных торцов (см. рис. 2.21 б) с последующим усреднением результатов двух последовательных измерений термоэДС. Помимо описанных выше применялся также метод создания температурного градиента на образце путем разогрева верхней опорной плиты АД «тороид».

Величина термоэДС исследуемого материала вычислялась по формуле:

$$S = \alpha \cdot \frac{U_{\text{Cu-Cu}}}{U_{\text{T/п}}^{\text{гор.}} - U_{\text{T/п}}^{\text{хол.}}} + S_{\text{Cu}}, \quad (2.20)$$

где α [$\mu\text{V/K}$] – термоэдс термопары медь-константан; $S_{\text{Cu}} \approx +(1.80 \div 1.94) \mu\text{V/K}$ – термоэдс меди [227,228]. Термоэлектрический сигнал снимался с медных ветвей термопар. Знак $U_{\text{Cu-Cu}}$ соответствует знаку потенциала медного провода нижней термопары.

Исследования термоэдс материалов в установке высокого давления до 35 GPa (см. рис.2.13) проводились по следующей схеме. Температурный градиент между наковальнями создавался уже упомянутым выше способом разогрева верхней наковальни. Термоэлектрический сигнал в этом случае снимался с алмазных наковален, а вносимая последними незначительная погрешность в результаты измерений учитывалась путем внесения поправок, полученных в результате измерения под давлением термоэдс эталонных материалов: поликристаллического свинца марки «ОСЧ» (99.9999%), термоэдс $S \approx -1.27 \mu\text{V/K}$, поликристаллического индия In (99.99%), $S \approx +2 \mu\text{V/K}$ [228].

Процесс измерения термоэдс выполнялся для нескольких циклов (один цикл соответствует увеличению и последующему снижению давления) в трех режимах: 1) при фиксированной разности температур и плавном изменении давления; 2) при фиксированном давлении и изменении (как росте, так и снижении) разности температур и 3) при одновременном изменении разности температур и давления. Все три режима дают, как правило, одинаковые результаты. Погрешность измерения термоэдс составляет $\pm 10\%$, в определении давления – $\pm 10\%$.

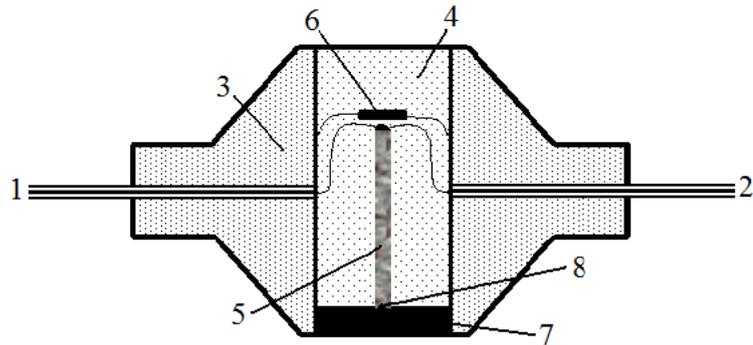
Отметим, что режим непрерывного изменения давления предпочтительнее при изучении фазовых переходов в сжимаемых материалах, поскольку экспериментально наблюдаемые барические зависимости электросопротивления и термоэдс позволяют фиксировать аномалии коэффициентов электропереноса в момент структурных или электронных превращений.

Автоматизированная система обработки информации АД позволяет одновременно регистрировать все параметры эксперимента: давление

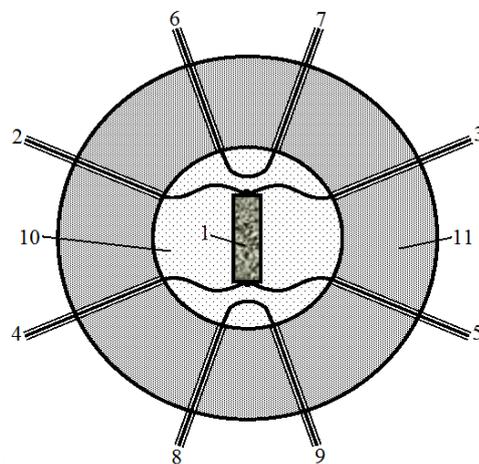
(усилие), смещение наковален (сжатие ячейки высокого давления с образцом), разность температур, электрический сигнал от образца, усиление последнего в пропорциональном и логарифмическом режимах и т.д. [212].

2.6. Выводы главы II

1. Предложен метод градуировки аппаратов высокого давления до 9 GPa типа «тороид» в одном цикле, посредством измерений термоэдс поликристаллического Bi .
2. Предложена конструкция коаксиального электропровода в зону высокого давления аппарата «тороид» для измерения электросопротивления высокоомных образцов.
3. Выполнен расчет измеряемого четырехзондовым методом удельного электросопротивления на образцах в форме параллелепипедов малых размеров с произвольным расположением как точечных контактов на их внешних поверхностях, так и ленточных параллельных друг другу контактах, расположенных на одной из внешних поверхностей образца перпендикулярно двум ее граням.
4. Разработана конструкция автономной клапанной трехконной оптической камеры высокого давления с окнами из лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) для барического диапазона до 1.5 GPa и получены температурные зависимости фазового перехода под давлением ферроэластиков Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 .
5. Получено авторское свидетельство на усовершенствованный аппарат высокого давления с алмазными наковальнями из синтетических алмазов.
6. Получено авторское свидетельство на двухступенчатый аппарат высокого твердофазового давления.
7. Получено авторское свидетельство на реперное вещество для датчиков высоких давлений – полупроводниковый SmTe .



а



б

Рисунок 2.21. Схема размещения образца в твердофазной ячейке высокого давления при исследованиях электросопротивления и термоэдс [A10, A11]

а – вертикальное расположение образца: 1 – 1,2 – выводы «горячей термопары»; 3 – контейнер из литографского камня (CaCO_3); 4 – ячейка из гексагонального нитрида бора (BN_r); 5 – образец; 6 – нагреватель; 7 – медный теплосток; 8 – место прикрепления спая «холодной термопары; б – горизонтальное расположение образца (вид сверху): 1 – образец; 2,3 – термопара; 3,4 – термопара; 6,7 – выводы нагревателя; 8,9 – выводы нагревателя; 10 – ячейка из BN_r ; 11 – контейнер из литографского камня (CaCO_3).

ГЛАВА III.

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОХАЛЬКОГЕНИДАХ, ГЕКСАБОРИДАХ РЗМ И ИТТЕРБИИ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ ДО 12 GPa

В настоящей главе представлены результаты экспериментальных исследований электросопротивления, термоэдс и, в отдельных случаях, энергии активации свободных носителей тока монокристаллов монокалькогенидов, монокристаллов гексаборидов редкоземельных элементов (халькогениды - REX , где $X = S, Se, Te$ и O в случае EuO , гексабориды - REB_6 , где $RE=La, Sm, Eu, Yb$) и металлического Yb в условиях высоких гидростатических и литостатических давлений.

Изложение материала следует, по-видимому, начать с представления и анализа экспериментальных данных, полученных в результате исследований температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при атмосферном и 0.3 GPa давлении с целью уточнения параметров строения его электронного спектра [A15].

3.1. Исследование электросопротивления полупроводникового SmS в отсутствие «металлической фазы» на поверхности

Исследование температурных зависимостей удельных электросопротивления (ρ) и теплоемкости (C) монокристаллов моносulfида самария (SmS) в низкотемпературной области позволило авторам [230,231] обнаружить существенное влияние на измеряемые параметры присутствие на поверхностях испытуемых образцов неконтролируемого количества «золотой фазы» в виде тонкой пленки. Толщина такой пленки, согласно оценке [232], составляет $\sim 1000 \text{ \AA}$. Эффект влияния «золотой фазы» проявляется в виде аномалий на зависимостях ρ монокристаллов SmS в области температур $T < 50 \text{ K}$, а для теплоемкости при $T < 4 \text{ K}$ [230,231].

Анализ опубликованного в [230,231] материала явился побудительным мотивом провести повторное изучение температурной зависимости ρ при атмосферном и высоком давлениях монокристаллов SmS, приняв предварительно необходимые меры по удалению «золотой фазы» с их поверхности. Целью работы являлась коррекция выводов относительно строения электронного спектра SmS, в той их части, которая базировалась на результатах предшествующих исследований в области низких температур [23, 233].

Для эксперимента использовались монокристаллы SmS в виде параллелепипедов с размерами $\approx 3.5 \times 3 \times 2$ mm, аналогичные таковым, исследованным ранее в [233]. Удельное электросопротивлением образцов составляло $\rho \approx 0.05$ $\Omega \cdot \text{cm}$ при $T=300$ K, постоянная решетки $a_{\text{SmS}} = 5.968$ Å, область когерентного рассеяния рентгеновских лучей $L=2200 \pm 200$ Å. Для удаления с поверхности «золотой фазы» SmS образцы подвергались травлению 2.5% водным раствором соляной кислоты, затем промывались дистиллированной водой и высушивались.

Измерения электросопротивления при атмосферном давлении проводились в температурной области 4.2÷400 K: в диапазоне температур 25÷400 K четырехзондовым методом, в интервале 12÷25 K – двухзондовым; электросопротивление образцов под давлением измерялось в температурном интервале 1.5÷65 K четырехзондовым методом. Медные контакты к образцам подпаивались индиевым припоем. В экспериментах применялась стандартная процедура измерения электросопротивления на постоянном токе.

Высокое давление на образцы SmS создавалось в камере из термообработанной бериллиевой бронзы БР-Б2 при сжатии полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 и во всем исследованном температурном интервале определялось манганиновым манометром стандартным методом с учетом температурной зависимости его электросопротивления.

На рис. 3.1 представлены зависимости удельных электросопротивлений ρ от температуры при атмосферном давлении для двух монокристаллических

образцов SmS (образцы 1,2) вкуче с данными работы [230]. На этом же рисунке представлены данные низкотемпературных (в интервале 1.5÷65 К) измерений удельного электросопротивления образца 1, помещенного после проведения исследований при $P=0.1$ МПа в камеру высокого давления и сжатого до $P\approx 0.44$ GPa при комнатной температуре. Полученные экспериментальные данные и проведенный расчет показывают, что при $T<70$ К давление в камере можно считать постоянным и равным $P\approx 0.3$ GPa. Процесс измерений свободного от «золотой фазы» монокристалла SmS (образец 1) при атмосферном давлении оказался возможен только до 12 К, поскольку ниже указанной температуры начинает существенно сказываться влияние сопротивления растекания измерительной ячейки криостата. На вставке *a* рисунка 3.1 приведена зависимость натурального логарифма ρ от обратной температуры. Отметим, что в [230,231] нижний температурный предел измерений ρ составлял 25 К. Исследование зависимости $\rho(T)$ для образца 2, имевшего «золотую фазу» на поверхности, не представляло особого труда вплоть до нижнего температурного предела измерений 4.2 К. Из сравнения результатов исследований монокристаллов следует, что при $T=12$ К удельное электросопротивление образца 1 более чем на шесть порядков превосходит таковое для образца 2. Заметное расхождение в величинах $\rho(T)$ испытываемых объектов начинает проявляться уже при температуре затвердевания азота (65 К). Отсюда следует, что ниже указанной температуры, или, другими словами, для диапазона энергий $E<5.6$ meV достоверные данные о структуре примесных уровней в SmS отсутствуют.

С целью изучения строения электронного спектра примесных уровней SmS для образца 1 при атмосферном давлении и при $P\approx 0.3$ GPa были численно проинтегрированы функции $\ln[\rho(1/T)]$ по обратной температуре и построены температурные зависимости энергий активации $E_a(T)$. Полученные данные представлены на рис. 3.2.

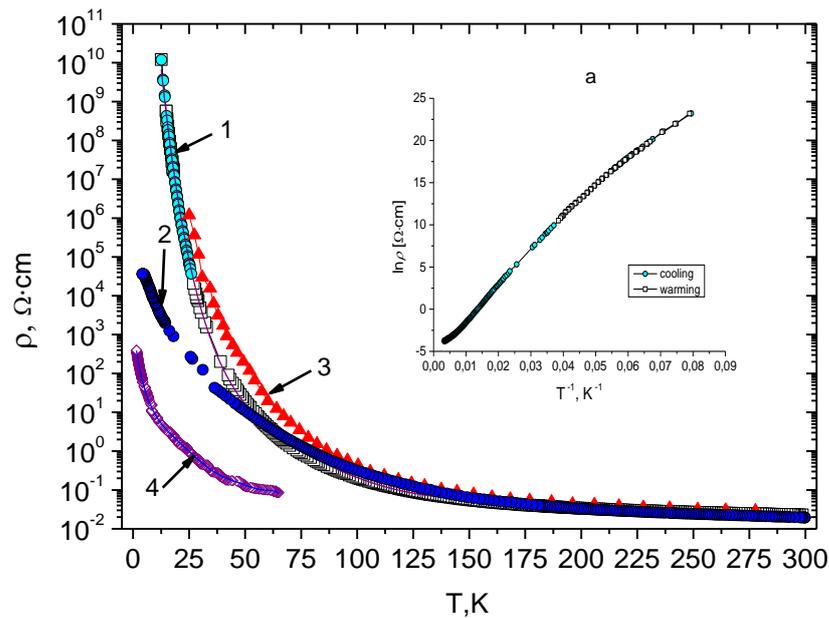


Рис. 3.1. Температурные зависимости удельных электросопротивлений ρ монокристаллов SmS [A15]

- 1- монокристаллический образец 1, обработанный 2.5% раствором соляной кислоты; светлые символы – охлаждение, темные символы – нагрев;
 - 2- монокристаллический образец 2, на поверхности которого присутствует «золотая фаза»;
 - 3- монокристаллический образец, обработанный раствором азотной кислоты; данные [230].
 - 4- монокристаллический образец 1 под давлением $P \approx 0.1$ GPa;
- сплошные линии – полиномиальные аппроксимации девятой степени зависимостей $\rho(T)$ образца 1 при $P=0.1$ МПа и ≈ 0.1 GPa;
- а – график зависимости натурального логарифма удельного электросопротивления монокристалла SmS (образец 1) от обратной температуры при $P=0.1$ МПа; темные символы – охлаждение; светлые символы – нагрев.

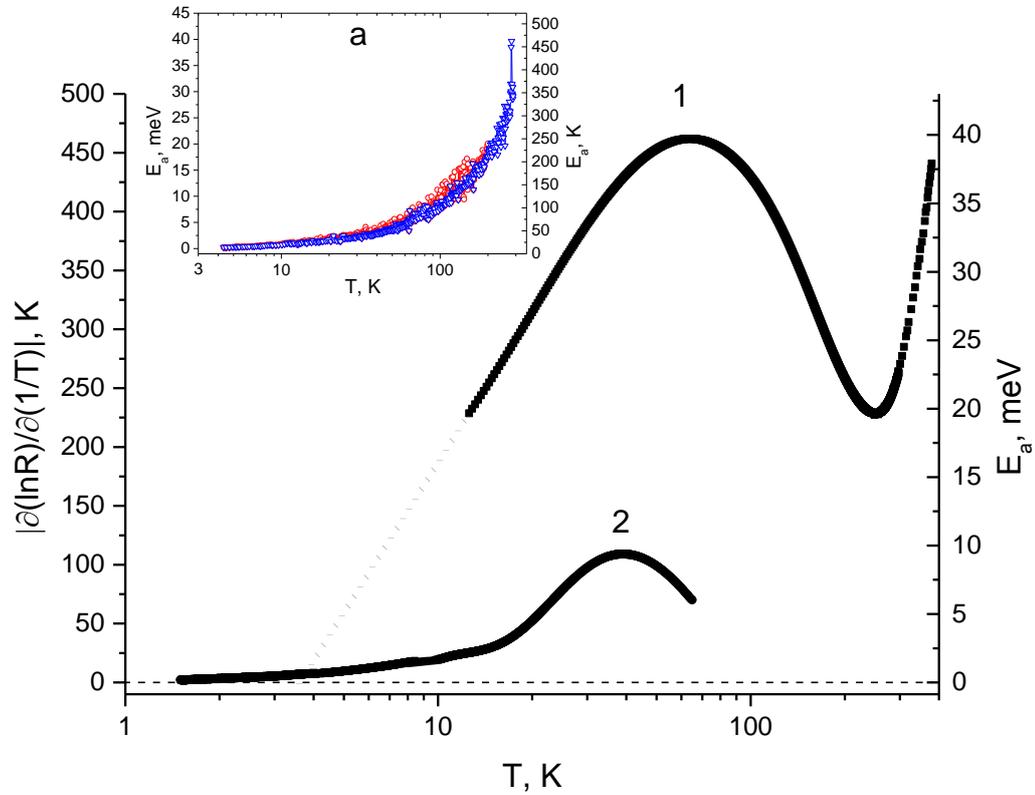


Рис.3.2. Температурная зависимость энергии активации электронов проводимости SmS при различных давлениях [A15]

1 – P=0.1 МПа; 2 – 0.3 GPa;

- пунктирная линия – линейная аппроксимация зависимости $E_a(\lg(T))$ к $E_a=0$;

a - температурная зависимость энергии активации электронов проводимости в тонкой поликристаллической пленке SmS на стеклянной подложке [A13].

Функциональная зависимость энергии активации электронов проводимости от температуры в интервале $12 \div 400$ К и $P=0.1$ МПа носит немонотонный характер, что можно объяснить присутствием в запрещенной зоне SmS определенного набора примесных донорных центров. Максимальное значение $E_a \approx 40$ meV соответствует, по всей видимости, глубине залегания примесных уровней, генетически связанных с катионами Sm^{2+} , занимающими вакансии в подрешетке серы [22]. Резкое падение величины энергии активации от точки максимума и столь же быстрый экспоненциальный рост $\rho(T)$ при охлаждении образца свидетельствуют как о «вымораживании» электронов, активированных в зону проводимости с вышеуказанных уровней, так и о незначительной концентрации донорных центров с энергиями $E_a < 40$ meV.

По мере роста температуры выше соответствующей максимуму E_a наблюдается сначала понижение величины энергии активации, а затем ее рост. Первый эффект обусловлен, по всей видимости, истощением концентрации электронейтральных примесных уровней, а второй – нарастанием активации электронов в зону проводимости с $4f^6$ -уровней Sm регулярной кристаллической решетки. Поскольку энергетический набор низкотемпературных донорных центров SmS в отдельных случаях удобно аппроксимировать системой уровней с единой энергией активации $E_a \approx 40$ meV, то остается, в целом, справедливым уравнение электронейтральности для SmS [23], в которое, однако, необходимо внести поправки в значения статистических весов Sm^{2+} и Sm^{3+} . Указанное уравнение вместе с данными по температурной зависимости постоянной Холла SmS позволяет отграничить температурный интервал, в котором активацией электронов в зону проводимости с $4f$ -уровней можно пренебречь. Этому условию удовлетворяет область температур $T < 200$ К.

Обратимся теперь к анализу зависимости энергии активации электронов проводимости в SmS под давлением. Она характеризуется аналогично таковой, полученной при $P=0.1$ МПа, немонотонным характером поведения: довольно плавный рост E_a при температурах до ≈ 15 К, затем сравнительно

быстрый подъем до максимального значения $E_a \approx 10$ meV при $T \approx 38 \div 40$ K и далее спад. Из полученных данных следует, что под давлением ≈ 0.3 GPa энергия активации электронов проводимости в SmS снижается в четыре раза, что формально соответствует скорости смещения примесных донорных уровней к дну зоны проводимости на величину $\Xi = 0.1$ eV/GPa. Сдвиг максимума энергии активации под давлением в низкотемпературную область очевиден: при меньших значениях E_a вполне достаточно более низких температур, с которых начинается истощение концентрации неионизованных доноров. Обратим внимание на тот факт, что при $T < 5$ K график зависимости $E_a(\lg(T))$ практически линейно стремится к нулю при $T \approx 1$ K (см. рис.3.2). Следовательно, рассчитываемая на основании экспериментальных данных, энергия активации с понижением температуры убывает по экспоненциальному закону. Это, в свою очередь, дает основание полагать, что структура спектра примесных уровней с различными E_a в SmS носит атомоподобный характер и представляет собой набор мелких локализованных электронных состояний, образующихся, по-видимому, как вследствие наличия примесей, так и других структурных нарушений кристаллической решетки. Интересно отметить, что подобный характер поведения демонстрирует в низкотемпературной области и $E_a(T)$ электронов проводимости в тонкой поликристаллической пленке SmS на стеклянной подложке [A13], зависимость которой от температуры, несколько забегаая вперед, приведена на вставке рис.3.2 (вставка а).

В свете полученных результатов вполне оправданной представляется попытка определить температуру, при которой обращается в нуль энергия активации электронов проводимости в SmS при атмосферном давлении. С этой целью линейно экстраполируем зависимость $E_a(\lg(T))$ к $E_a=0$ и находим, что последняя достигается при $T \approx 3.5$ K (см. рис.3.1). Ниже указанной температуры в зоне проводимости должна оставаться незначительная концентрация электронов не активационного генезиса: согласно оценкам не более 10^4 cm⁻³. Наличие в SmS некоторой концентрации неактивационных

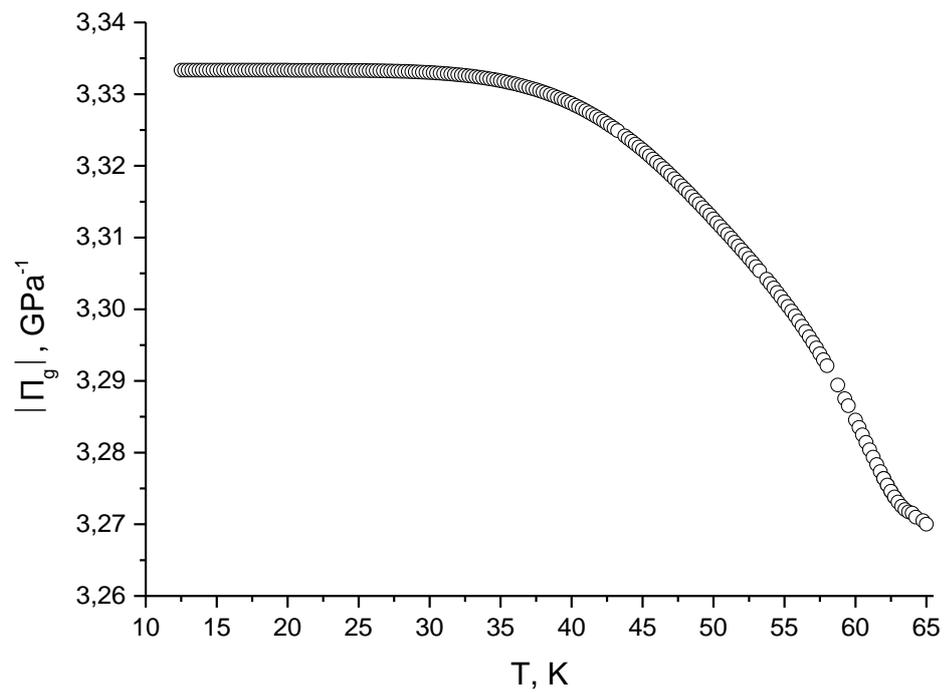


Рис. 3.3. Температурная зависимость модуля коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия Π_g монокристалла SmS [A15].

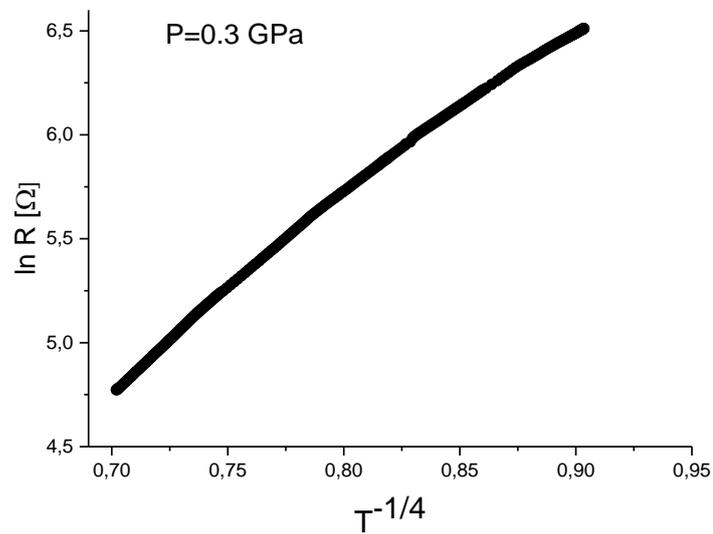


Рис. 3.4. Зависимость логарифма электросопротивления монокристалла SmS под давлением 0.3 GPa от $(1/T)^{-1/4}$.

электронов проводимости при любых достижимо низких температурах обеспечивает конечные значения коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия $\Pi_g = \partial(\ln\rho)/\partial P$ и немонотонный характер его температурной зависимости. В отличие от [233] температурный максимум модуля $\Pi_g(T)$ «чистых» образцов SmS должен быть смещен в область очень низких температур. К сожалению, показать это можно только теоретически. Полученные экспериментальные данные позволяют построить график указанной зависимости от $T \approx 12$ К и до 65 К, каковой и представлен на рис.3.3. Температурная зависимость $|\Pi_g(T)|$ имеет классический вид, характерный для полупроводникового материала, имеющего зону проводимости со стандартным квадратичным законом дисперсии.

В области низких температур $1.5 \div 2.5$ К под давлением 0.3 GPa доминирует прыжковый характер электропроводности носителей тока в SmS. Об этом свидетельствует близкий к линейному характер зависимости $\ln(R)$ от $T^{-0.25}$, представленный на рис.3.4 (см. [234]). На основании полученных экспериментальных данных в совокупности с таковыми, опубликованными в [235], на рис. 3.5 приведена схема зонной структуры монокристаллического SmS. Обратим внимание на то обстоятельство, что на рисунке низ зоны проводимости SmS представлен как генетически связанный с 6s-орбиталями ионов Sm без достаточных пока на то оснований.

3.2. Зависимости электросопротивления, энергии активации свободных носителей тока и термоэдс монокристаллов монохалькогенидов самария от давления до 12 GPa

3.2.1. Влияние давления на электросопротивление и энергию активации свободных носителей тока в монохалькогенидах самария

Рассмотрим экспериментальные данные по изучению влияния гидро- и литостатических давлений до 12 GPa в температурном диапазоне (300÷395) К на электросопротивление, энергию активации свободных носителей тока и

термоэдс монокристаллов монохалькогенидов самария. На рис.3.6 приведены графики зависимостей логарифмов относительных электросопротивлений монокристаллов SmS, SmSe и SmTe от давления гидростатического сжатия до 8 GPa и литостатического - от 8 до 12 GPa при 300 К [A16] (см. также [A17-A21]).

Сравнение результатов настоящих исследований зависимостей электросопротивления монокристаллов SmX от давления с данными [13,14] обнаруживает их существенные расхождения. Так, кривые зависимостей $\lg(R/R_0)$ от давления гидростатического сжатия монокристаллов SmSe и SmTe демонстрируют в барическом диапазоне до 6 GPa два и три излома, соответственно (см.рис.3.6), в то время как аналогичные зависимости, представленные в [13,14] (см.рис.1.1), исключая аномалию на графике SmTe при $P \approx 2.2$ GPa, не имеют подобных особенностей. Это факт представляется довольно странным, поскольку опубликованные в работах [13,14] результаты экспериментальны исследований получены в условиях гидростатического давления до 4.5 GPa. При более высоких степенях сжатия ($4.5 < P < 5.5$ GPa) в качестве передающей давление среды в [13-15] использовался хлорид серебра, а в этом случае расхождения с результатами, полученными в условиях гидростатики, вполне возможны.

Барическая зависимость логарифма приведенного электросопротивления моносulfида самария, приведенная на рис.3.6, соответствует практически стехиометрическому составу (50:50 ат.%). Если сопоставить данные по SmS из работы [14] с результатами исследований указанного материала в [A16] и более ранней работы [236], то можно прийти к заключению, что монокристаллы полупроводникового SmS, синтезированные в ФТИ им.А.Ф.Иоффе, обладают существенно бóльшим по модулю барическим коэффициентом электросопротивления ($\partial \ln(R)/\partial P$), чем таковые полученные в Bell Telephone Laboratories, Incorporated, New Jersey, USA. В

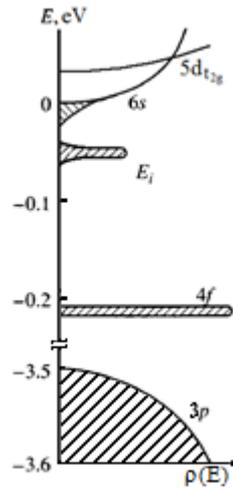


Рис.3.5. Схема зонной структуры монокристаллического SmS (заштрихованы области локализованных состояний)

– $\rho(E)$ – плотность энергетических состояний.

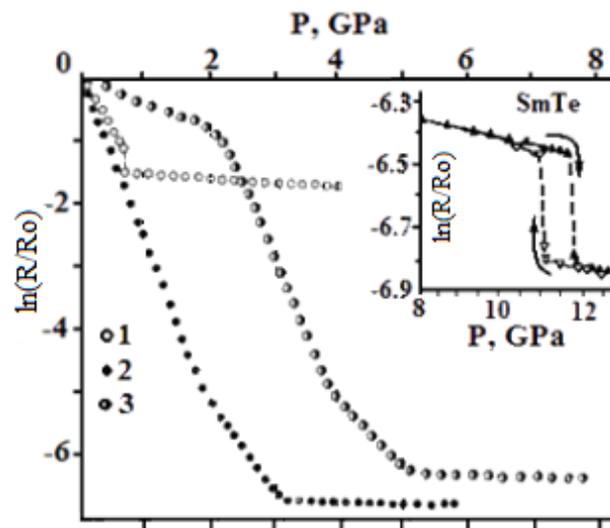


Рис.3.6. Барические зависимости логарифма относительного электросопротивления $\lg(R/R_0)$ SmS (1), SmSe (2) и SmTe (3) при комнатной температуре [A9,A16]

– на вставке рисунка приведена зависимость логарифма относительного электросопротивления монокристалла SmTe в условиях литостатического сжатия в окрестности давления фазового перехода из $Fm\bar{3}m$ - в $Rm\bar{3}m$ -структуру (переход типа $NaCl \rightarrow CsCl$) [16];

R_0 - электросопротивление испытуемых образцов при $T=295$ К и $P=0.1$ МПа. подтверждение сказанному на рис. 3.7 представлена барическая зависимость приведенного электросопротивления (R/R_0) монокристалла SmS, полученная

из данных работы [A16] потенцированием по основанию 10 функции $\lg[R(P)/R_0]$. Из рисунка видно, что электросопротивление SmS под давлением уменьшается на порядок вплоть до точки фазового перехода, в то время как согласно данным [14] подобная редукция не превосходит 70%.

С целью выяснения причин наблюдаемых аномалий на зависимостях монохалькогенидов самария от давления необходимо обратиться к экспериментальным данным, полученным при изучении влияния последнего на другие эффекты электропереноса в SmX, а именно: температурные зависимости электросопротивления в изобарических условиях и термоэдс. На рис.3.8 представлены зависимости логарифма относительного электросопротивления SmS с исходной холловской концентрацией свободных носителей тока $n=0.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при $T=300 \text{ K}$ от обратной температуры при различных давлениях [A14]. Температура нагрева образцов в подобных экспериментах обычно не превышала комнатную более чем на 100 K ($^{\circ}\text{C}$). Вычисления E_a (в электронвольтах) проводились посредством расчета производных функций $\partial\{\ln[R(P,1/T)/R_0]\}/\partial(1/T)$, исходя из соотношения $R \propto \exp(e^- E_a/kT)$, где e^- - заряд электрона. Зависимость величины энергии активации E_a от давления приведена на рис.3.9 а, кривая 1. Из рисунка видно, что под действием давления наблюдается постепенное уменьшение энергии активации, а в области $\approx 0.6 \text{ GPa}$ она обращается в нуль. Барическая производная энергии активации равна $\partial E_a/\partial P = -9.6 \cdot 10^{-2} \text{ eV/MPa}$. В интервале температур вблизи комнатной локальная E_a мала по сравнению с величиной $|E_{4f}|=0.23 \text{ eV}$ и можно считать, что с указанной выше скоростью сдвигаются под давлением относительно дна зоны проводимости уровни $E_i = -(0.045 \pm 0.015) \text{ eV}$.

На рисунке 3.9 а приведена также барическая зависимость E_a для монокристалла SmS с исходной холловской концентрацией электронов проводимости $n=1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при 300 K (кривая 2). Для указанного образца переход в металлическое состояние под давлением вблизи комнатной температуры наблюдался уже при $\approx 0.35 \text{ GPa}$. Соответственно и барический коэффициент электросопротивления (БКС) у этого образца был заметно

меньше, чем у первого (см. [236]). Образцы с концентрацией электронов проводимости $n \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при нормальных условиях исходно уже находятся в состоянии с металлическим типом электропроводности, а их БКС практически такой же как у образца [13] (ср. с [236]).

На основании представленных данных можно прийти к заключению, что изоморфному фазовому переходу в состояние ПВ в SmS под давлением предшествует переход в состояние с металлическим типом проводимости в области температур выше комнатной. На рис.3.9 б для сравнения приведена зависимость $E_a(P)$ монокристалла SmS из работы [237]. Наблюдается очевидное расхождение в величинах энергии активации примерно в 2 раза при нормальных условиях. По-видимому, это обусловлено тем обстоятельством, что авторы [237] в расчетах E_a не учитывали частичную компенсацию доноров наличествующими в SmS акцепторами [22,238]. Уточнение особенностей строения энергетического спектра примесных состояний в полупроводниковом SmS дает возможность перейти к обсуждению вопроса о характере строения дна зоны проводимости указанного соединения и о возможном участии в процессах электропереноса при всестороннем сжатии $6s$ - и $5d_{t_{2g}}$ -подзон зоны проводимости⁶⁾. С этой целью проведем расчет изменения концентрации свободных носителей тока в SmS под давлением и сравним эти данные с таковыми, полученными из эксперимента по изучению барической зависимости постоянной Холла при комнатной температуре [236]. В качестве основной выберем следующую модель строения зоны проводимости полупроводникового SmS: дно зоны образовано $6s$ -состояниями ионов Sm, выше по энергии на расстоянии Δ расположена трижды вырожденная по ор-

⁶⁾Напомним, что в двухзонной модели электронного спектра SmS [40] процессы тепло- и электропереноса по «верхней» d-зоне отсутствуют.

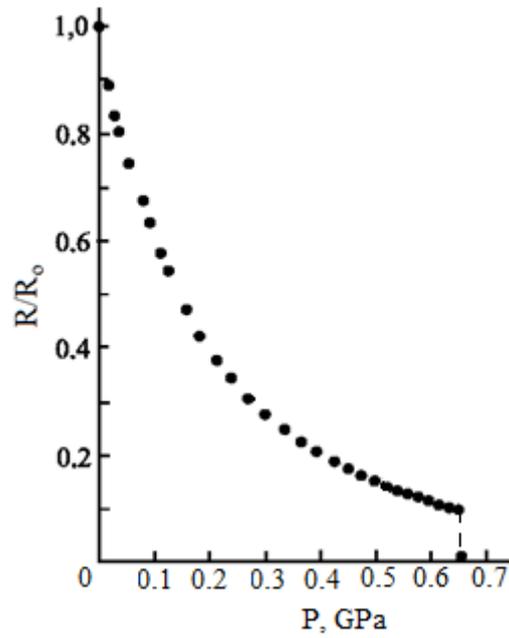


Рис.3.7. Барическая зависимость приведенного электросопротивления (R/R_0) монокристалла SmS.

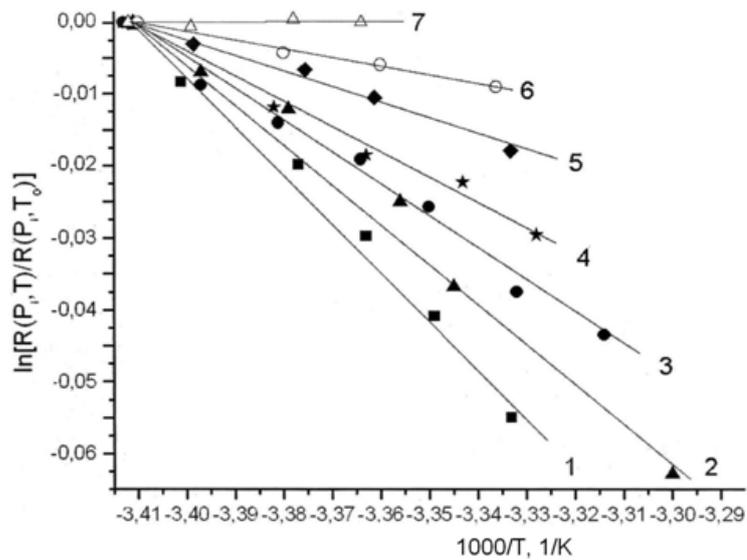


Рис.3.8. Температурные зависимости относительного электросопротивления монокристалла SmS при различных давлениях [A22]:

1 – 0.1 МПа; 2 – 0.126 ГПа; 3 – 0.226 ГПа; 4 – 0.342 ГПа; 5 – 0.414 ГПа; 6 – 0.544 ГПа; 7 – 0.60 ГПа.

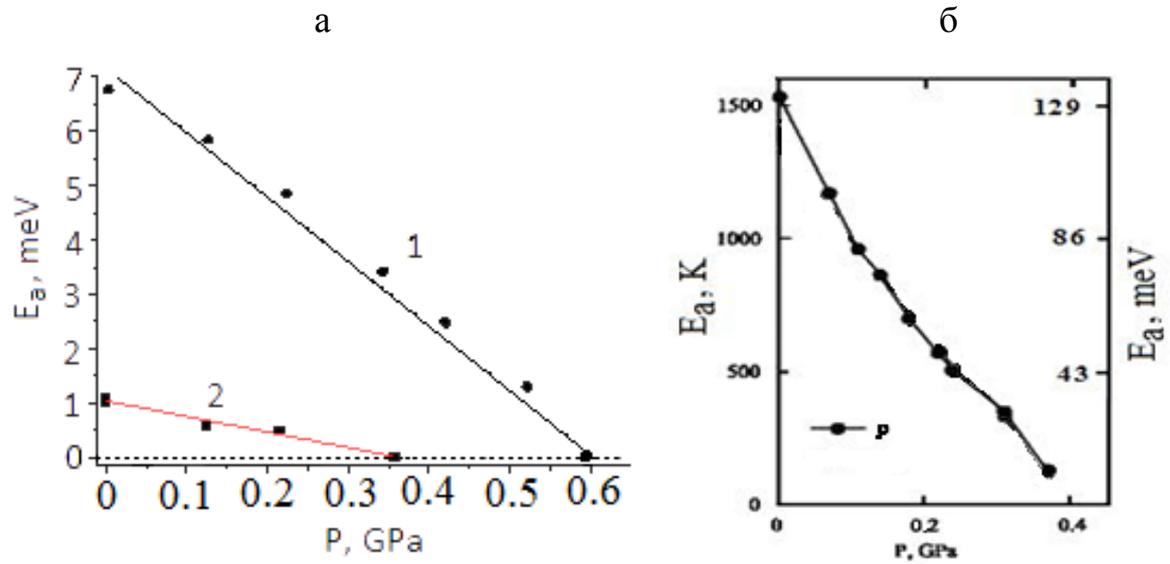


Рис.3.9. Зависимость энергии активации электронов проводимости в монокристаллах SmS от давления гидростатического сжатия
 а – данные настоящего исследования: 1 – образец с холловской концентрацией электронов проводимости $n=0.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при $T=300 \text{ K}$ [A22],
 2 – то же, но с концентрацией $1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; б – данные [237].

битальному моменту $5d_{t_{2g}}$ -подзона (вырождение по спину с фактором 2 учтено в выражениях для плотностей состояний [98] указанных подзон). Ввиду отсутствия достоверных сведений об относительном расположении $6s$ - и $5d_{t_{2g}}$ -подзон при нормальных условиях и их взаимном перемещении под действием давления модель строения должна быть заглублена, а именно: будем считать, что энергетическое расстояние между минимумами $6s$ - и $5d_{t_{2g}}$ -подзон фиксировано и равно $\Delta=0.08$ eV. Указанная величина Δ была выбрана на том основании, что она позволила удовлетворительно согласовать теоретически рассчитанное и экспериментально полученное значения теплопроводности SmS при 300 K [40].

Концентрацию электронов проводимости и ее изменение под действием давления можно найти, решая уравнение электронейтральности в рамках двузонной модели SmS:

$$\frac{(2kT)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \cdot \left[(0.78m_0)^{3/2} \cdot \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) x^{3/2} dx + g \cdot (1.4m_0)^{3/2} \cdot \int_{\Delta^*}^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) x^{3/2} dx \right] = \frac{N_{4f}}{1 + \left(\frac{1}{6}\right) \left[\exp\left(\mu^* - \frac{E_{f_0}}{kT}\right) + 3 \exp\left(\mu^* - \frac{E_{f_1}}{kT}\right) + \sum_{j=1}^5 \exp\left(\mu^* - \frac{E_{f_{2j}}}{kT}\right) \right]} + \frac{N_i}{1 + (1/6) \exp\left(\mu^* - \frac{E_d}{kT}\right)} - N_a, \quad (3.1)$$

где $E_{f_0} = -0.23$ eV - энергия основного состояния $4f^6$ - электронов ($J=0$ - синглет); $E_{f_1} = -0.1938$ eV - энергия первого возбужденного состояния $4f^6$ - электронов ($J=1$ - триплет, вырождение не снято); $E_{f_{21}} = -0.116$ eV; $E_{f_{22}} = -0.113$ eV; $E_{f_{23}} = -0.105$ eV; $E_{f_{24}} = -0.102$ eV; $E_{f_{25}} = -0.091$ eV - энергии термов расщепленного кристаллическим полем второго возбужденного состояния $4f^6$ - электронов ($J=2$, квинтет) (перерасчет данных [32]); $N_{4f} = 1.8 \cdot 10^{22}$ см⁻³ - концентрация $4f$ -центров, $N_i = 10^{21}$ см⁻³ - концентрация доноров (величина варьируемая); N_a - концентрация акцепторов, которой, в виду ее малости, в расчете пренебрегаем; $m_0 = 0.91 \cdot 10^{-27}$ г - масса свободного электрона; μ - химический потенциал, $\mu^* = \mu/kT$ - приведенный химический потенциал; $k = 1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K - постоянная Больцмана; $g=3$ - фактор

вырождения $5d_{t2g}$ -подзоны (без учета спинового вырождения). Под давлением P величины энергий примесных и $4f$ -состояний (основного и возбужденных) электронов относительно дна зоны проводимости уменьшаются и в линейном приближении можно записать: $\Xi_i = \partial E_i / \partial P = -9.6 \text{ meV/MPa}$; $\Xi_{fj} = -16.2 \text{ meV/MPa}$ (перерасчет данных [53]), $\Delta = 0.08 \text{ eV}$ - расстояние между дном $6s$ - и $5d_{t2g}$ -зоны [40], $T=300 \text{ K}$, $\Delta^* = \Delta/kT=3.095$ – приведенный энергетический зазор между дном $6s$ - и дном $5d_{t2g}$ -зоны. Кроме того, экспериментальные данные по изучению зависимости $E_a(P)$ SmS [A22] накладывают определенные ограничения на изменение определяемой расчетным путем величины приведенного химического потенциала: последняя должна оставаться отрицательной ($\mu^* < 0$) вплоть до $\approx 0.5 \text{ GPa}$ (0.4 GPa по [243] и 0.6 GPa по [A22]); в противном случае расчет прекращается.

Результаты вычислений концентраций электронов проводимости при различных давлениях в рамках двузонной модели строения (s - d -тип) зоны проводимости SmS совместно с данными, полученными из измерений эффекта Холла в полупроводниковом SmS при всестороннем сжатии и $T=300 \text{ K}$, представлены на рис.3.10. На этом же рисунке приведены результаты расчета зависимостей концентраций электронов проводимости от давления в приближении s - и d -типов строения зоны проводимости моносulfида самария (вычисления завершались в точке $\mu^*(P)=0$). Из рисунка видно, что наиболее адекватное теоретическое описание экспериментальной барической зависимости холловской концентрации электронов проводимости обеспечивается в рамках двузонной модели строения зоны проводимости SmS, дно которой образовано $6s$ -состояниями ионов самария.

Рассмотрим теперь представленные на рис.3.11 а, б зависимости энергии активации свободных носителей тока E_a от давления в SmSe и SmTe, которые рассчитывались тем же методом, что и для SmS. В этом месте даль-

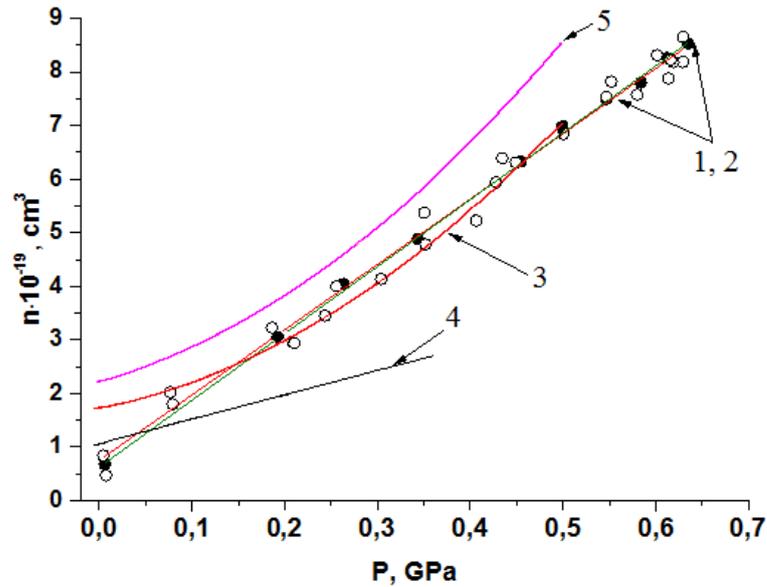


Рис.3.10. Барические зависимости холловской концентрации электронов проводимости SmS (1,2) и расчетных концентраций электронов проводимости для трех типов строения зоны проводимости SmS (3, 4, 5)
 1, 2 – данные [236]; 3 – s-d-тип строения зоны проводимости; подзоны разделены энергетическим зазором Δ ; 4 – s-тип строения зоны проводимости; 5 – d-тип строения зоны проводимости.

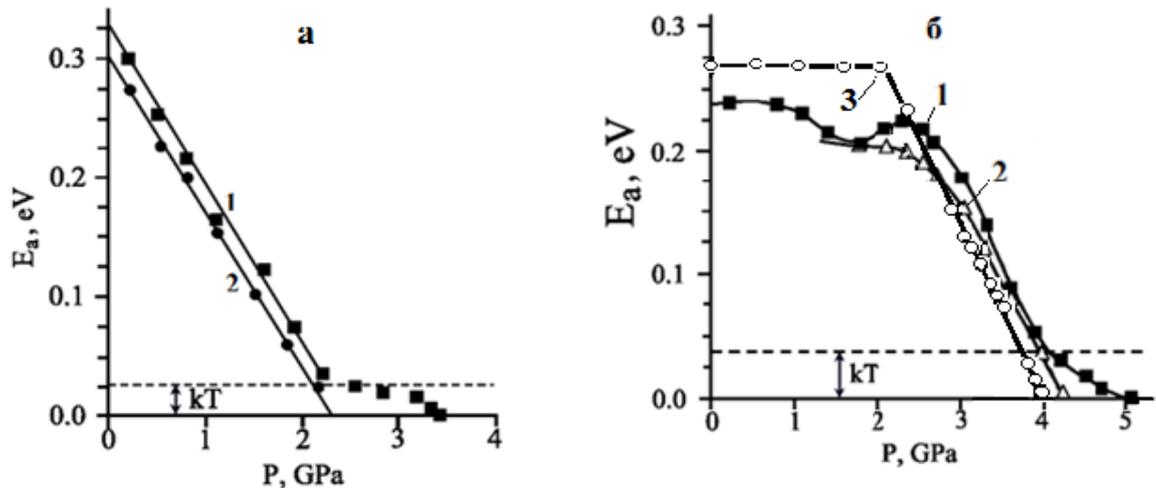


Рис.3.11. Барические зависимости энергии активации монокристаллов SmSe (а) и SmTe (б)

1 – экспериментальные данные [A17,A18];
 2, 3 – данные, скорректированные с учетом изменения давления в аппарате высокого давления в циклах «нагрев-охлаждение» [239,240].

нейшее изложение материала следует предварить определенными пояснениями относительно коррекции данных [A17,A18], которые были выполнены в более поздних работах [239,240]. И так, в [239,240] были проведены повторные измерения изобар температурных зависимостей электросопротивления $R(P_i, T)$, где P_i – исходные величины гидростатического сжатия, относительно которых с минимально возможными отклонениями по давлению исследовались температурные зависимости электросопротивления испытываемых образцов. В процессе эксперимента проводился корректный учет изменений давления в камерах «лунка-тороид» в циклах «нагрев-охлаждение» и вводились соответствующие поправки в величины измеряемых электросопротивлений образцов. Далее по стандартной методике рассчитывались производные $R(P_i, T)$ по обратной температуре и уже по ним в приближении классической статистики строились зависимости $E_a(P)$ SmSe и SmTe. В результате сравнения результатов экспериментальных исследований четырех упомянутых выше работ было установлено, что скорректированные данные зависимостей энергий активации моноселенида и монотеллурида самария от давления не сильно отличаются от таковых, полученных без поправок. Действительно, в [A17] энергия активации свободных носителей заряда в SmSe при нормальных условиях $E_a=0.33$ eV, а скорректированное значение оказалось равным 0.3 eV; для барического сдвига E_a в SmSe была получена величина $dE_a/dP = -133$ meV/GPa, скорректированное же значение составило $dE_a/dP = -130$ meV/GPa. Экстраполяция зависимости E_a SmTe к атмосферному давлению при $T=300$ К дала величину $E_a \approx (0.55 \div 0.58)$ eV [A18], а с учетом поправки было получено значение -0.56 eV. Без поправки $dE_a/dP = -140$ meV/GPa, а с одной $dE_a/dP = -133$ meV/GPa. Величины давлений, при которых энергии активации свободных носителей заряда в SmSe и SmTe обращаются в нуль в [A17,A18] предлагалось определять экстраполяцией близкой к линейной части зависимости $E_a(P)$ (для SmTe – это диапазон 3÷4 GPa) к нулевому значению на том основании, что расчеты энергии активации при $E_a \leq kT$ ($T=300$ К) в приближении классической статистики не совсем

корректны. С учетом высказанного замечания критические значения давлений фазовых переходов в состояние с металлическим типом проводимости практически совпали в пределах погрешности: для SmSe – $P=2.3$ GPa и для SmTe – $P=4.0\div 4.2$ GPa. Существенным представлялось только исчезновение при коррекции «горба» на зависимости $E_a(P)$ SmTe [A18], что свидетельствует о его «аппаратном» происхождении. Оказалось, что он просто связан с разными значениями $d(\lg R)/dP$ при $P < 2$ GPa и $P > 2$ GPa. Ранее этому факту не находилось объяснения.

Теперь обратим внимание на следующее обстоятельство: согласно оптическим данным [13,15,87] ширина щели между 4f-уровнями и дном зоны проводимости для SmSe и SmTe составляет, соответственно, $(0.46\div 0.5)$ eV и $(0.63\div 0.7)$ eV. Термическая щель, при этом, оказывается меньше оптической на $(0.1\div 0.2)$ eV. В то же время скорости изменения энергий активации под давлением (-96 meV/GPa - SmS; -130 meV/GPa – SmSe; -133 meV/GPa – SmTe) довольно хорошо согласуется с таковыми, определенными для оптических щелей в этих материалах ($dE_f/dP = -148$ meV/GPa [15] и -110 meV/GPa [87] для SmSe, $dE_f/dP = -119$ meV/GPa для SmTe [15,87]). Расхождение между термическими и оптическими энергетическими зазорами обусловлено тем обстоятельством, что переходы между f- и s-состояниями запрещены правилами отбора, и в оптических экспериментах фиксируются только более высокие по энергии f→d-переходы. Приведенные факты могут косвенно свидетельствовать об s-характере образующих дно зоны проводимости состояний. Более серьезным аргументом в пользу гипотезы о сферически симметричном строении дна зоны проводимости в SmSe и SmTe может служить экспоненциальное падение электросопротивления указанных материалов под действием всестороннего сжатия, превышающего критические величины давлений переходов в состояние с металлическим типом проводимости, вплоть до момента прохождения в них последующих фазовых переходов в СПВ катионов. Однако в [208] была предложена иная модель строения зоны проводимости SmSe и SmTe. Изложим аргументы

автора: при обращении энергии активации в нуль на графиках $R(P)$ SmSe и SmTe наблюдаются изломы (при давлениях 2.3 и 4.0 GPa, $T=300$ K, соответственно), при этом величины удельных электросопротивлений ρ указанных материалов на момент их переходов в состояние с металлическим типом проводимости имеют порядок 10^{-2} $\Omega\cdot\text{cm}$. Обычные металлы имеют удельное электросопротивление на 3÷4 порядка меньше. Данное «обстоятельство, вместе с систематическими различиями термической и оптической щелей и приводит к представлению о хвосте плотности состояний у дна 5d-зоны проводимости... Обнаруженная в экспериментах линейная зависимость $\lg[R(P)]$ (экспоненциальная зависимость для $R(P)$) в области давлений где $E_a=0$, а также линейность движения дна зоны проводимости при изменении давления предполагают, что плотность энергетических состояний у дна зоны проводимости с уменьшением энергии экспоненциально падает, образуя своеобразный хвост» (цит. по [208]). С ростом давления (уже при $E_a=0$) продолжается заполнение электронами зоны проводимости, переходящими с локализованных 4f-уровней, электросопротивление SmSe и SmTe в указанной области давлений при этом продолжает достаточно быстро убывать вплоть до того момента, когда 4f- и 5d-состояния сравниваются по энергии. На барических зависимостях $\lg[R(P)/R_0]$ SmSe и SmTe при этом закономерно наблюдаются изломы. Далее с ростом давления электросопротивление моноселенида и монотеллурида самария изменяется весьма незначительно (в логарифмическом масштабе), стабилизируясь, если можно так сказать, на уровне $(5\div 7)\cdot 10^{-4}$ $\Omega\cdot\text{cm}$.

Аргументы против предлагаемой в [208] модели строения дна зоны проводимости моноселенида и монотеллурида самария из дидактических соображений будут приведены в следующем разделе, а здесь обратим внимание на две интересные особенности в поведении барической зависимости электросопротивления монотеллурида самария при $T=300$ K, не упомянутые выше: 1. Под действием всестороннего сжатия ≈ 2 GPa на зависимости $\lg[R(P)/R_0]$ SmTe наблюдается излом, который впервые был

обнаружен в [13] и объяснен как обусловленный энергетическими уровнями ловушек донорного типа. Доказательство того факта, что это на самом деле есть акцепторные уровни убеждает исследование зависимости термоэдс SmTe от давления, которая приведена ниже; 2. Под действием всестороннего сжатия ≈ 12 GPa SmTe, как следует из графика зависимости $\lg[R(P)/R_0]$ на вставке рис.3.6, претерпевает скачкообразный фазовый переход, сопровождаемый согласно [16] сменой типа кристаллической решетки NaCl на структурный тип CsCl. Обратный фазовый переход в структуру NaCl при декомпрессии происходит под давлением $P \approx 11$ GPa. Исследование поведения барической зависимости электросопротивления в области структурных фазовых превращений $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{CsCl}$ в SmTe было проведено впервые в [A18].

3.2.2. Сравнительное исследование влияния всестороннего сжатия на термоэдс монохалькогенидов самария и моносulfида лантана

3.2.2.1. Исследование влияния всестороннего сжатия на термоэдс моносulfидов самария и лантана

Рассмотрим зависимости термоэдс монокристаллических образцов моносulfидов самария и лантана от давления вплоть до 12 GPa при комнатной температуре [A19], представленные на рис.3.12. Поведение термоэдс полупроводниковой фазы SmS под давлением до точки фазового перехода в СПВ катионов к настоящему времени изучено достаточно хорошо (см.[236]), однако данные, приведенные на рис.3.12, весьма полезны для проведения аналогий с другими монохалькогенидами самария. На рис.3.13 представлены барические зависимости термоэдс трех различных образцов SmS с различающимися концентрациями электронов проводимости при нормальных условиях. Чем выше в испытуемом образце исходная концентрация свободных носителей тока, тем меньше по модулю его термоэдс и барическая производная $\partial|S|/\partial P$. Кроме того, образцы SmS с более высокой

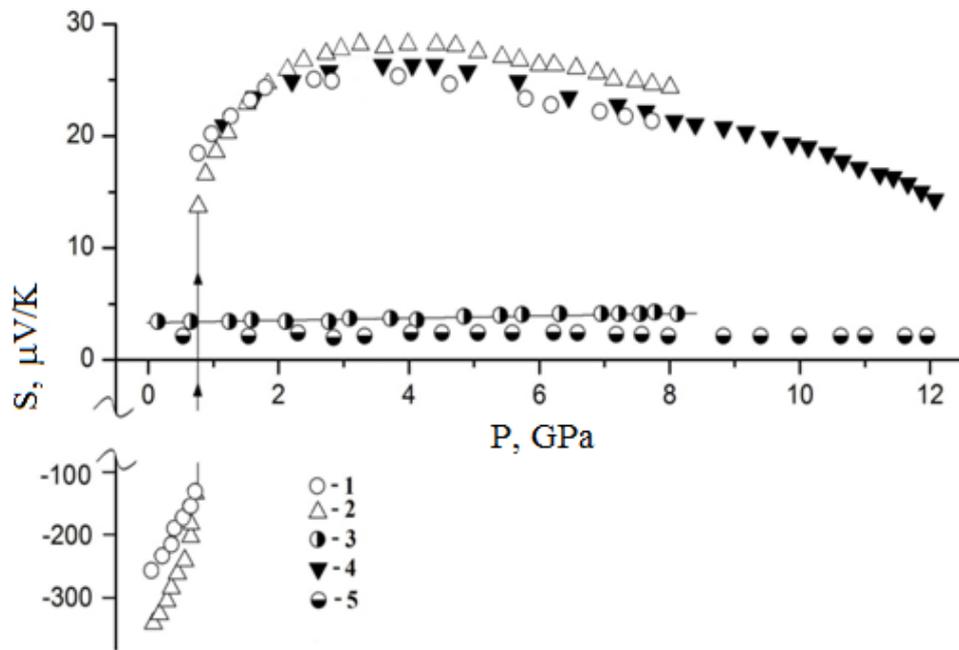


Рис.3.12. Барические зависимости термоэдс монокристаллов SmS (1,2,4) и LaS (3,5) при комнатной температуре [A16,A19]

1,2,3 - гидростатическое сжатие; 4,5 - литостатическое сжатие.

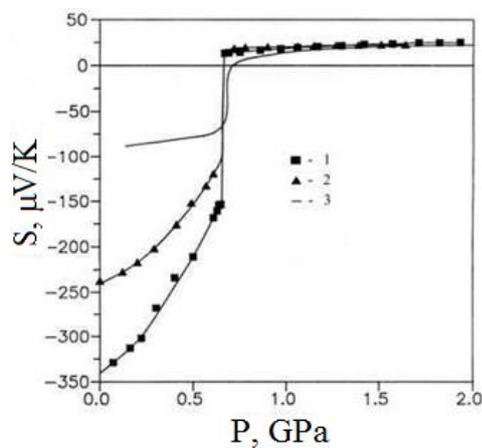


Рис.3.13. Термоэдс образцов SmS с различной начальной концентрацией свободных носителей тока ⁷⁾

1, 2 – данные [A16,A19]; 3 – данные [179].

⁷⁾ Рисунок взят из работы [208].

начальной концентрацией электронов проводимости отличаются и более высоким критическим давлением фазового перехода (см. рис.3.12) и [236]. После фазового перехода в состоянии с ПВ катионов влияние примесей становится малозаметным и термоэдс различных образцов SmS оказываются весьма близкими по величине.

Рассмотрим теперь более подробно результаты измерений термоэдс SmS и LaS при гидростатическом сжатии до 8 GPa (см. рис.3.12). Фазовый переход в SmS при давлении ≈ 0.65 GPa сопровождается скачкообразным изменением термоэдс от значений $S \approx -(250 \div 350) \mu\text{V/K}$ до $S = +13.5 \mu\text{V/K}$. В СПВ термоэдс SmS быстро растет и достигает значения $S = +28 \mu\text{V/K}$ при $P=4$ GPa. С ростом давления $P > 4$ GPa начинается падение величины термоэдс с барическим коэффициентом $\partial S/\partial P = -1.1 \mu\text{V}/(\text{K}\cdot\text{GPa})$.

Термоэдс LaS при нормальных условиях имеет величину $S = +3.2 \mu\text{V/K}$ и почти не зависит от давления: $\partial S/\partial P = +0.12 \mu\text{V}/(\text{K}\cdot\text{GPa})$, что типично для нормальных металлов. На рис.3.12 представлены также результаты измерений термоэдс SmS и LaS при квазигидростатическом сжатии до 12 GPa. Эти экспериментальные данные в диапазоне давлений до 8 GPa близки к таковым, полученным в условиях гидростатики. В условиях всестороннего сжатия выше 10 GPa наклон зависимости $S(P)$ SmS увеличивается и составляет при $P = 12$ GPa $\partial S/\partial P = -2.5 \mu\text{V}/(\text{K}\cdot\text{GPa})$.

Сравнительно большая величина термоэдс SmS $+(15 \div 28) \mu\text{V/K}$ во всем исследованном диапазоне давлений дает основание предположить, что СПВ в указанном соединении существует, по крайней мере, до $P=12$ GPa.

3.2.2.2. Исследование особенности влияния всестороннего сжатия на термоэдс моноселенида и монотеллурида самария

Рассмотрим влияние всестороннего сжатия на поведение термоэдс монокристаллов моноселенида самария (см. рис.3.14). Эти данные впервые были опубликованы в [A17]. Исследования проводились на образцах, которые при нормальных условиях имели электропроводность $\sigma = (1.5 \div 2.7) \cdot 10^{-4}$

$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ и концентрацию электронов проводимости $n=(1.3 \div 2.0) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. При нормальных условиях ($P=0.1 \text{ MPa}$ и $T=300 \text{ K}$) термоэдс SmSe $S = -480 \mu\text{V/K}$. Под действием гидростатического сжатия термоэдс быстро уменьшается и достигает минимального значения $S = -1120 \mu\text{V/K}$ при $P=0.7 \text{ GPa}$ ($T=300 \text{ K}$). Далее под действием давления наблюдается рост величины S . В области давлений $2 \div 3 \text{ GPa}$, соответствующих началу вырождения электронного газа, наклон кривой $S(P)$ уменьшается, а при $P=3.4 \text{ GPa}$ наблюдается ее резкий излом. Одновременно начинается аномальный рост сжимаемости кристаллической решетки SmSe [239,240]. Термоэдс в барической области $3.4 \div 6.0 \text{ GPa}$ слабо зависит от давления, меняет знак при $P=5.7 \text{ GPa}$. В интервале давлений $8 \div 12 \text{ GPa}$ значение термоэдс достигает максимума $S=+24 \mu\text{V/K}$ и далее начинает медленно убывать.

Наличие минимума на зависимости $S(P)$ рис.3.14 может показаться неожиданным в свете общепринятой модели строения зонного спектра моноселенида самария [47] (см.рис.1.4), однако если по аналогии с SmS [22,23,238] допустить наличие в зоне SmSe некоторого количества акцепторов, то подобное поведение термоэдс становится легко объяснимым. Действительно, под действием всестороннего сжатия в зону проводимости активируются электроны с донорных $4f$ -центров, вследствие уменьшения энергетического зазора между ними и дном зоны проводимости. При достаточно высоком давлении концентрация электронов проводимости возрастает настолько, что именно они начинают доминировать в процессах электропереноса и определять характер зависимостей $R(P)$ и $S(P)$ SmSe .

Условимся считать, что фазовый переход катионов в СПВ в моноселениде самария при $T=300 \text{ K}$ запускается при давлении $P \approx 3.4 \text{ GPa}$, то есть с началом взаимодействия локализованных $4f$ - и зонных $5d_{t_2g}$ -состояний. В обоснование принятия такого решения можно привести следующие аргументы: 1. В области давлений, превышающих указанное, барическая, подчеркнем, зависимость электросопротивления утрачивает активационный характер, что может свидетельствовать о пересечении по энергии $4f$ -уровней

и дна $5d_{12g}$ -зоны; 2. Термоэдс под действием всестороннего сжатия $P \geq 3.4$ GPa резко снижает скорость роста, что свидетельствует о переходе уровня химического потенциала μ в энергетическую область с высокой плотностью электронных состояний $g(E)$, причем последняя может варьировать только в результате изменения удельного объема исследуемого вещества; 3. Сжимаемость кристаллической решетки SmSe начинает быстро нарастать под давлением, превышающим 3.4 GPa, иными словами, наступает ее коллапс. Отметим также, что давление фазового перехода в СПВ катионов в моноселениде самария $P \approx 3.4$ GPa было удачно предсказано в теоретической работе [83].

Обратимся теперь к описанию барической зависимости термоэдс монокристаллов монотеллурида самария при $T=300$ K, которая представлена на рис.3.15 [A18]. Отметим, что монокристаллические образцы SmTe для исследований предварительно проходили паспортизацию: в них определялись постоянная решетки (см. гл. II), удельное электросопротивление ρ , постоянная Холла R_H и термоэдс при $T=300$ K. На основании полученных данных рассчитывались холловская концентрация ($n=1/|e| \cdot R_H$), знак и подвижность носителей тока ($u=R_H/\rho$). Все аттестуемые образцы имели p-тип проводимости, усредненная по образцам концентрация дырок $p=1.2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} , удельное электросопротивление $\rho \approx 4.8 \cdot 10^3$ $\Omega \cdot \text{cm}$, подвижность $u_p \approx 0.1$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. В монотеллуриде самария при нормальных условиях перенос заряда осуществляется исключительно дырками, поскольку в силу достаточно широкой тепловой энергетической щели ≈ 0.58 eV между 4f-уровнями и дном зоны проводимости концентрация электронов, активированных в последнюю пренебрежимо мала. Под действием всестороннего сжатия энергетический зазор между 4f-уровнями и дном зоны проводимости уменьшается, что приводит к росту концентрации электронов проводимости. Смена типа носителей происходит в SmTe в области $2.0 \div 2.5$ GPa (см.рис.3.6,3.11,3.15). Приро-

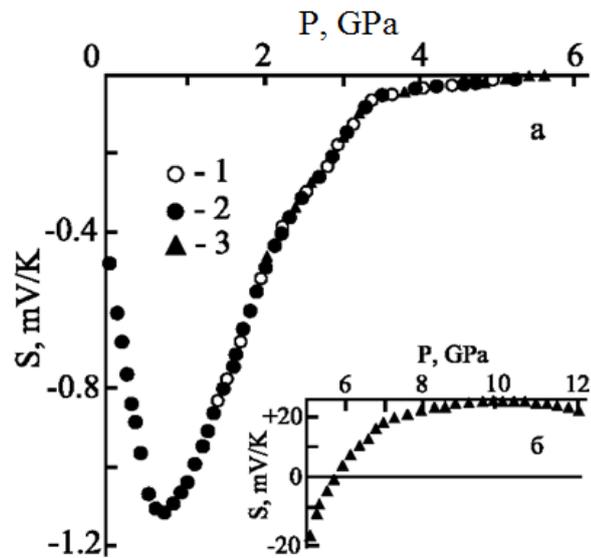


Рис.3.14. Барическая зависимость термоэдс SmSe до 12 GPa [A17]

а – диапазон гидростатических давлений до 6 GPa: 1 – рост давления;

2 – сброс давления;

б – диапазон давлений 5÷12 GPa: 3 – квазигидростатическое сжатие образца.

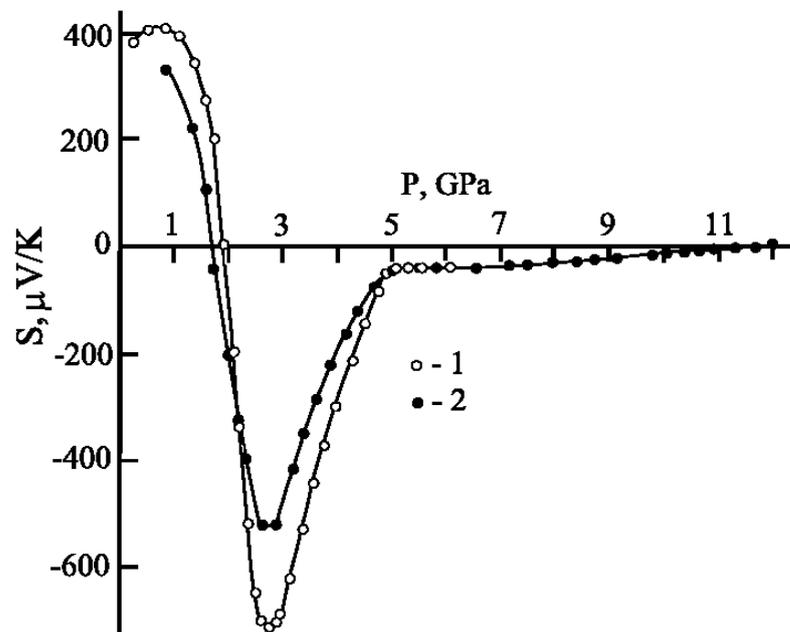


Рис. 3.15. Зависимость термоэдс монокристалла SmTe от давления всестороннего сжатия при комнатной температуре [A18]

1 – гидростатическое сжатие; 2 – квазигидростатическое сжатие в пирофиллите.

да носителей заряда р-типа в монотеллуриде самария специально не изучалась, поскольку дырочная проводимость оказывает весьма опосредствованное влияние на тот круг изучаемых процессов, которые были анонсированы во Введении. Представляется, однако, необходимым и важным отметить следующее: дырочная проводимость в SmTe носит сугубо прыжковый характер, что подтверждается низкой подвижности носителей заряда и слабой зависимостью энергии активации дырок от давления, по крайней мере, до 2.5 GPa.

Под действием всестороннего сжатия давлением $P > 2.5$ GPa поведение барической зависимости термоэдс SmTe при $T = 300$ K повторяет основные черты таковой, присущей SmSe, смещенной, однако, в область более высоких давлений: уменьшение термоэдс в области 2.5÷3 GPa и далее стремительный ее рост до давлений 5÷5.2 GPa, сменяющийся плавным увеличением со сменой знака при 11.6 GPa вплоть до верхней границы исследуемого барического диапазона ($P = 12$ GPa). Если учесть все те аргументы, которые были приведены выше при обсуждении вопроса о давлении фазового перехода в SmSe в СПВ катионов, то следует принять, что манифестация подобного перехода в SmTe происходит при гидростатическом давлении $P \approx 5.2$ GPa.

В барическом диапазоне 2.5÷4 GPa монотеллурид самария представляет собой электронный полупроводник. На это указывает возрастание термоэдс и линейно падающие при увеличении давления барические зависимости логарифма электросопротивления и энергии активации. На основе экспериментально полученных данных о поведении $R(P)$, $S(P)$ и $E_a(P)$ под давлением можно оценить параметры зонной структуры SmTe: положение 4f-уровней E_f , $\partial E_f / \partial P$ и подвижность электронов проводимости μ_n в интервале 3÷4 GPa.

Расчет указанных параметров можно выполнить, исходя из следующих предположений: 1) дно зоны проводимости SmTe характеризуется квадратичным законом дисперсии с эффективной массой равной массе свободного электрона; 2) подвижность электронов проводимости является степенной

функцией температуры - $n_n \sim T^p$ [241]; 3) время релаксации является степенной функцией энергии - $\tau \sim E^r$ [241].

Концентрация электронов n , возбужденных с f -уровней в зону проводимости равна:

$$n = N_f / [1 + (g_1/g_0) \cdot \exp(\mu^* - \delta)], \quad (3.2)$$

где $N_f = 1.39 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ концентрация f -центров [1]; $\mu^* = \mu/kT$ - приведенный химический потенциал; $\delta = E_f/kT$ - приведенная энергия f -уровней, отсчитываемая от дна зоны проводимости; g_0 и g_1 - статистические веса состояний Sm^{3+} и Sm^{2+} . Основное состояние иона $\text{Sm}^{3+} \text{ } ^6\text{H}_{5/2}$ - шестикратно вырождено, следовательно, $g_0 = 6$.

Низший уровень мультиплета $\text{Sm}^{2+} \text{ } ^7\text{F}_0$ - синглет, однако имеются возбужденные состояния $^7\text{F}_1$ (триплет) и $^7\text{F}_2$ (квинтет), отстоящие от основного термина $^7\text{F}_0$ на расстояниях $E_1 = 0.0345 \text{ eV}$ и $E_2 = 0.0948 \text{ eV}$, соответственно [1]. С учетом возбужденных состояний можно записать: $g_1 = 1 + 3 \cdot \exp(-E_1/kT) + 5 \cdot \exp(-E_2/kT) = 1.9$. Следовательно, $g_1/g_0 = 0.32$.

Концентрация электронов в зоне проводимости [95]:

$$n = N_c \cdot F_{3/2}(\mu^*), \quad (3.3)$$

где $N_c = (2mkT)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3$ - эффективная плотность состояний в зоне проводимости;

$F_r(\mu^*) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) x^r dx$ - однопараметрический интеграл Ферми;

$f_0(x, \mu^*) = [1 + \exp(x - \mu^*)]^{-1}$ - функция распределения Ферми.

Запишем уравнение электронейтральности, приравнявая (3.2) и (3.3),

$$\frac{N_f}{1 + (g_1/g_0) \cdot \exp(\mu^* - \delta)} = \frac{(2mkT)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\mu^*), \quad (3.4)$$

связывающее μ^* и δ .

Зависимость $E_a(P)$ рассчитывалась по формуле:

$$E_a(P) = \ln[\rho(P, T)/\rho(P, T_0)] / (1/kT_0 - 1/kT), \quad (3.5)$$

где $T_0 = 300 \text{ K}$, а температура T изменялась в интервале от 300K до 450 K .

Формулу (3.5) можно переписать в следующем виде, учитывая, что $\rho^{-1} = en\mu$, где n определяется соотношением (3.3), а $u_n \sim T^p$:

$$E_a = \frac{kTT_0}{T_0 - T} \left\{ \ln \frac{F_{3/2}[\mu^*(T)]}{F_{3/2}[\mu^*(T_0)]} + p \ln \frac{T}{T_0} \right\} . \quad (3.6)$$

С достаточной точностью ($\approx 3\%$):

$$\frac{kTT_0}{T_0 - T} \ln \left\{ \frac{F_{3/2}[\mu^*(T)]}{F_{3/2}[\mu^*(T_0)]} \right\} = k \frac{\partial \{ \ln F_{3/2}[\mu^*(T)] \}}{\partial (1/T)} . \quad (3.7)$$

В свою очередь правая часть соотношения (3.7) может быть преобразована с помощью (3.4) следующим образом:

$$k \frac{\partial \{ \ln F_{3/2}[\mu^*(T)] \}}{\partial (1/T)} \Big|_{T_0} = \frac{E_f}{1 + (2/3)(F_{3/2}/F_{1/2})} . \quad (3.8)$$

При выводе формулы (3.8) учтено, что в отсутствии вырождения единиц в знаменателе левой часть (3.4) можно пренебречь. Окончательно выражение для энергии активации E_a записывается в виде:

$$E_a = \frac{E_f}{1 + 2F_{3/2}/3F_{1/2}} + kp \frac{T_0 T}{T_0 - T} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) . \quad (3.9)$$

Термоэдс S можно выразить через приведенный химпотенциал μ^* посредством следующей формулы [241]:

$$S = -(k/e) [F_{r+5/2}(\mu^*) / F_{r+3/2}(\mu^*) - \mu^*] . \quad (3.10)$$

Решение системы уравнений (3.4), (3.9) и (3.10) при подстановке в нее экспериментальных данных $E_a(P)$ и $S(P)$ позволяет определить варьируемые (подгоночные) параметры r и p , а также значения величин μ и E_f для любого давления P из рассматриваемого диапазона 3÷4 GPa. Для параметров r и p получены следующие значения: $r = 1/2$, $p = -1.77$, что указывает на смешанный механизм рассеяния электронов проводимости в SmTe.

Результаты расчета параметров зонной структуры монокристалла самария для двух значений давления суть следующие:

а) при $P = 3$ GPa $\mu = -0.13$ eV; $\mu^* = -5.14$; $E_f = -0.46$ eV; $\delta = -17.8$;

$n = 1.5 \cdot 10^{17}$ cm⁻³; $u_n = 4.2$ cm²/V·s;

б) при $P = 4$ GPa $\mu = -0.008$ eV; $\mu^* = -0.3$; $E_f = -0.21$ eV; $\delta = -8.12$;

$n = 1.5 \cdot 10^{19}$ cm⁻³; $u_n = 11.7$ cm²/V·s.

Согласно расчетам энергии активации 4f-уровней $E_f(P)$ линейно убывает в интервале давлений 3÷4 GPa со скоростью $\partial E_f/\partial P = -0.25 \text{ eV/GPa}$.

Параметры зонной структуры SmTe в интервале давлений 3÷4 GPa можно определить и несколько иным способом, постулируя превалирующее влияние рассеяния электронов проводимости на акустических фононах над другими процессами рассеяния: $u_n \sim T^{-3/2}$ [241]. Основанием для подобного подхода служит строго экспоненциальная зависимость электропроводности от обратной температуры в указанном барическом диапазоне. В этом случае энергия активации $E_a = -\mu$ и можно ввести величину $\eta = -E_a/kT$, которая есть просто приведенная энергия активации с обратным знаком. Значение η при различных давлениях можно определить либо из зависимости $E_a(P)$, либо из значений термосилы

$$S = (k/e) \cdot (\eta - g), \quad (3.11)$$

где $g = 2$ при рассеянии на акустических фононах [241], и далее сравнить результаты двух расчетов.

Значения величины η для различных давлений, полученные из данных по $E_a(P)$ и $S(P)$, оказываются весьма близки:

P, GPa	η	$-E_a/kT$
3.0	-6.1	-6.7
3.5	-3.6	-4
4.0	-1.4	-2

Этот факт является косвенным подтверждением правильности предположения о доминировании процессов рассеяния на акустических фононах над другими процессами рассеяния (на заряженных дефектах, нейтральных атомах и пр.) в SmTe при температурах близких к комнатной. Оценка подвижности свободных носителей заряда дает в этом случае для давления $P = 3 \text{ GPa}$ величину $u_n = 15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, а для $P = 4 \text{ GPa}$ – $u_n = 34 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Теперь, зная η , из условия электронейтральности (3.4) можно оценить положение 4f-уровней. Расчет дает следующие значения: при $P = 3 \text{ GPa}$ $E_f = -0.51 \text{ eV}$, при $P = 4 \text{ GPa}$ – $E_f = -0.31 \text{ eV}$. Из полученных данных следует, что

скорость сдвига 4f-уровней относительно дна зоны проводимости составляет $\partial E_f/\partial P = -0.2 \text{ eV/GPa}$.

Из оптических данных, полученных при атмосферном давлении, следует, что $E_f = -0.63 \text{ eV}$ [15,87], а скорость их смещения под давлением $dE_f/dP = -118 \text{ meV/GPa}$ [15,87]. Следовательно, под давлением 3 GPa величина E_f должна быть $\approx -0.28 \text{ eV}$, то есть гораздо ближе к дну зоны проводимости, чем получилось из результатов вышеприведенных оценочных расчетов. Возможное объяснение этого расхождения можно найти в модели [84], согласно которой в запрещенной зоне монокалькогенидов самария образуются экситонные состояния, играющие роль ловушек для электронов.

Вернемся теперь к обсуждению вопроса о строении зон проводимости моноселенида и монотеллурида самария в свете представленной в [208] модели, предполагающей наличие хвоста экспоненциально падающей плотности энергетических состояний у дна $5d_{12g}$ -зоны. Анализ экспериментальных данных, приведенных выше, позволил оценить величину подвижности электронов проводимости в SmTe в области давлений от 3 GPa до 4 GPa при $T=300 \text{ K}$, каковая варьирует в интервале $4 \div 34 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (напомним, что подвижность электронов проводимости в SmSe при нормальных условиях $\approx 15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [49]). Согласно оценке [243] при таких подвижностях свободных носителей заряда ширина зоны проводимости W должна быть $>1 \text{ eV}$. Данный факт плохо согласуется с моделью электропереноса по примесным энергетическим состояниям с экспоненциально падающей плотностью состояний [208]. Более адекватной для описания кинетических эффектов в моноселениде и монотеллуриде самария представляется модель строения дна зоны проводимости, образованного $6s$ -орбиталями катионов.

Новый аспект в изучение особенностей процессов электропереноса в монотеллуриде самария с СПВ катионов по сравнению с таковыми в SmS и SmSe заключается в том, что под действием всестороннего сжатия $P \approx 12 \text{ GPa}$ (11.6 GPa) SmTe претерпевает структурный фазовый первого рода типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ ($\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{Pm}\bar{3}\text{m}$) [16]. Удельное электросопротивлением при этом

скачкообразно уменьшается от $1.7 \cdot 10^{-3}$ до $7.4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Указанная величина не менее чем на порядок выше таковой, характерной для нормальных металлов ($\rho \sim 10^{-5} \div 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$). Величина термоэдс при этом переходе возрастает на несколько микровольт на градус, меняет знак, а ее производная $\partial S / \partial P$ остается практически постоянной. Полученные экспериментальные данные по изучению кинетических эффектов в SmTe под давлением [76, A18], а также результаты расчета его электронного спектра в NaCl- и CsCl-фазах [242] позволяют прийти к заключению о сохранении СПВ ионов Sm высокобарической фазе в окрестности структурного превращения⁸⁾.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что процесс фазового перехода в СПВ протекает по нижеследующему сценарию. В начале происходит закрытие щели между 4f-уровнями и дном s-зоны проводимости, при этом продолжается заполнение s-состояний. На рис.3.6 этому процессу соответствуют области первого излома на зависимостях $\lg[R(P)]$ для SmSe и второго - для SmTe. Считать, что валентность катионов становится промежуточной уже на этой стадии, по-видимому, преждевременно, ибо в упругих свойствах и термоэдс f-d-взаимодействие еще не проявляется в достаточной мере. Разумно согласиться, что переход в СПВ катионов запускается с началом взаимодействия f- и d-состояний. В SmSe и SmTe это состояние формируется при давлениях ≈ 3.3 и ≈ 5.2 GPa, соответственно. Давление фазового перехода в СПВ катионов в монотеллуриде самария $P \approx 5.2$ GPa было предсказано в теоретической работе [83].

Критерием наличия перехода могут служить аномалии в поведении термоэдс, поскольку этот кинетический коэффициент чувствителен к изменению плотности энергетических состояний электронного спектра на уровне химического потенциала, в то время как манифестация перехода в СПВ

⁸⁾ Уместно напомнить, что в гексабориде самария SmB₆, кристаллизующегося в структурном типе CaB₆ (пр.гр. Rm $\bar{3}m$), ионы самария находятся в СПВ уже при нормальных условиях.

посредством «смягчения» упругих свойств кристаллической решетки всецело зависит от ригидности последней.

Обратим внимание на тот факт, что все основные этапы перестройки электронной структуры под давлением хорошо наблюдаются на барических зависимостях электросопротивления $R(P)$ (рис. 3.6), однако, не имея данных по зависимостям энергии активации $E_a(P)$ и термоэдс $S(P)$ от давления, их невозможно правильно интерпретировать.

3.2.3. Исследование электросопротивление и термоэдс моносulfида иттербия и монооксида европия при гидростатическом давлении до 9 GPa и литостатическом сжатии до 10 GPa

Результаты многочисленных исследований монооксида европия EuO и моносulfида иттербия YbS , рассмотренные в главе I, аргументированно показали, указанные соединения во многом аналогичны халькогенидам самария. Подобно таковым, EuO и YbS (впрочем, как и другие монохалькогениды европия и иттербия) при нормальных условиях представляют собой полупроводники, в запрещенной зоне которых располагаются электронные уровни 4f-оболочек РЗМ, зона проводимости образована волновыми функциями внешних электронных оболочек катионов, валентная зона – волновыми функциями внешних оболочек анионов. Существенной особенностью монохалькогенидов Eu и Yb , отличающей их от монохалькогенидов Sm , является достаточно высокий третий ионизационный потенциал РЗМ, что связано с наполовину (Eu) и полностью заполненными (Yb) электронными 4f-оболочками. Отсюда следует, что монохалькогениды Eu и Yb являются достаточно широкозонными полупроводниками и, следовательно, характер процессов электропереноса в них будет иметь свои особенности по сравнению с таковыми в SmX .

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований барических зависимостей электросопротивления, энергии активации и термоэдс монокристаллов монооксида европия и моносulfида

иттербия под давлением как типичных представителей семейств моноксалькогенидов европия и иттербия.

3.2.3.1. Исследование температурных зависимостей электросопротивления и термоэдс EuO под давлением до 10 GPa

Обнаруженный с монооксиде европия непрерывный изоморфный фазовый переход (ИФП) в состояние с переменной валентностью (СПВ) ионов европия при всестороннем сжатии $P = 13 \div 15$ GPa [244] позволил, во-первых, исправить ошибочные данные [150], согласно которым давление указанного перехода составляет ≈ 30 GPa, и, во-вторых, стимулировал появление ряда работ, посвященных изучению этого эффекта (см., например, [245-249]). В [244] изучалось электросопротивление (R) EuO под давлением $4 \leq P \leq 25$ GPa в температурном диапазоне $77 \div 300$ K. Измерения $R(P)$ монокристаллов EuO с размерами $\approx (100 \times 50 \times 5)$ μm^3 проводились двухзондовым методом в камере высокого давления с алмазными наковальнями. Средой, передающей давление, служили пленки полиэтилентерефталата («майлар») толщиной ≈ 1 μm .

На основании полученных экспериментальных данных с учетом результатов работ [142,248] в [244] построены барические зависимости термической ширины запрещенной зоны E_f (при $T=300$ K) и температуры фазового перехода EuO в ферромагнитное состояние (T_C) в области $P \leq 25$ GPa. Согласно [244] в диапазоне давлений, предшествующих фазовому переходу в СПВ ($0 \div 13$) GPa, E_f EuO линейно убывает под давлением с барическим коэффициентом $B = \partial E_f / \partial P = -65$ meV/GPa и принимает значение $E_f \approx 0.3$ eV при $P=13$ GPa. Указанный переход сопровождается резким изменением величины E_f (при $P=15$ GPa и $T=300$ K $E_f \approx 0.1$ eV) и, более того, проводимость сохраняет полупроводниковый характер вплоть до 25 GPa. Фазовый переход EuO в ферромагнитное состояние при этом, вопреки предположению в [144], не происходит. Иными словами, из результатов работы [244] следует, что при $P=13$ GPa и $T=300$ K EuO представляет собой невырожденный полупроводник,

претерпевающий в интервале давлений $\Delta \approx 2$ GPa ($13 \leq P \leq 15$ GPa) изоструктурное фазовое превращение в СПВ, то есть своеобразный аналог SmSe или TmTe [A17,103]. Выводы работы [244] в этой части представляются недостаточно обоснованными по следующим причинам: 1) из анализа барической зависимости электросопротивления EuO при $T=300$ K следует, что в диапазоне $6 \div 8$ GPa кривая $R(P)$ претерпевает излом, который, по-видимому, связан с изменением барического коэффициента сдвига $4f^7$ -энергетической полосы относительно дна $5d(6s)$ -зоны; 2) определение $E_f(P)$ по результатам низкотемпературных изменений $R(P)$ не вполне корректно, поскольку фазовому переходу EuO в ферромагнитное состояние (ФПФС) при низких температурах ($T_C=69.5$ K при $P=0.1$ МПа) предшествует аномальный рост электросопротивления в парамагнитной области [139], а поскольку под давлением T_C EuO возрастает [143,144], то все особенности в поведении $R(P,T)$, связанные с ФПФС, сдвигаются в сторону более высоких температур; 3) экспериментальные погрешности электрических измерений в аппаратуре высокого давления типа наковален, связанные с точностью определения давления в камере (~ 1 GPa), неконтролируемым градиентом давления в твердофазной среде, методом измерения электросопротивления и малыми размерами образцов не позволяют достаточно надежно разделить термическое и барическое изменение R и построить достоверную зависимость $E_a(P)$.

В связи с изложенным представляло интерес исследовать барические зависимости электросопротивления достаточно крупных монокристаллов EuO в температурном диапазоне $T \geq 300$ K с применением аппаратуры высокого давления, обеспечивающей высокую степень гидростатичности генерируемого давления и точности определения P , T , электросопротивления R и термоэдс S . С этой целью изучались зависимости электросопротивления монокристаллов EuO, их температурные зависимости электросопротивления при фиксированных значениях давления и термоэдс под действием всестороннего сжатия до 10 GPa в температурном интервале $300 \div 450$ K [A23,A24]. Удельное электросопротивление испытываемых образцов при

атмосферном давлении и комнатной температуре составляло $\rho \approx 8.5 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. По своим электрическим параметрам они были идентичны таковым, исследованным в [244]. Барические зависимости электросопротивления и термоэдс EuO при $T=300 \text{ K}$ представлены на рис.3.16.

Анализ полученных результатов проведем на основе модели электропереноса в полупроводниковой фазе монооксида европия [91]. Транспорт электрического заряда в EuO при $P=0.1 \text{ MПа}$ и $T=T_0$ осуществляется в основном электронами проводимости, активированными в $5d(6s)$ -зону с донорных уровней и из $4f^7$ -энергетической полосы, причем последнюю вследствие слабого перекрытия волновых функций f -электронов можно рассматривать как систему донорных уровней с концентрацией $N_f \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ и энергией $E_f = -1.12 \text{ eV}$ относительно дна зоны проводимости. Кроме того, глубоко в запрещенной зоне EuO расположены энергетические уровни акцепторов, частично компенсирующих доноры. При атмосферном давлении энергия активации носителей тока $E_a = 0.5 \text{ eV}$. Под действием всестороннего сжатия E_a линейно убывает и принимает значение $E_a=0.4 \text{ eV}$ при $P=2.2 \text{ GPa}$. С учетом частичной компенсации величину E_a следует рассматривать как энергию ионизации донорных примесей, энергетические уровни которых при $P=0.1 \text{ MПа}$ и $T=T_0$ расположены на расстоянии $E_d = -0.5 \text{ eV}$ относительно дна $5d(6s)$ -зоны; при $P=2.2 \text{ GPa}$ – на расстоянии $E_d = -0.4 \text{ eV}$. Барический коэффициент сдвига донорных уровней относительно дна зоны проводимости $B = \partial E_d / \partial P$ рассчитывался по формуле:

$$B = \partial E_a / \partial P = -\partial \{ \ln [R(P, 1/T) / R(P, 1/T_0)] \} / \partial P \partial (1/T). \quad (3.12)$$

На рис.3.17 представлены изобары электросопротивления EuO при давлениях до 10 GPa в температурном диапазоне $300 \leq T \leq 450 \text{ K}$. По углу наклона прямых $\lg [R(P_i, 1/T) / R(P_i, 1/T_0)]$, где $T_0=300 \text{ K}$, рассчитывались величины энергии активации носителей тока E_a при различных фиксированных давлениях P_i . Результаты расчета приведены на рис. 3.18.

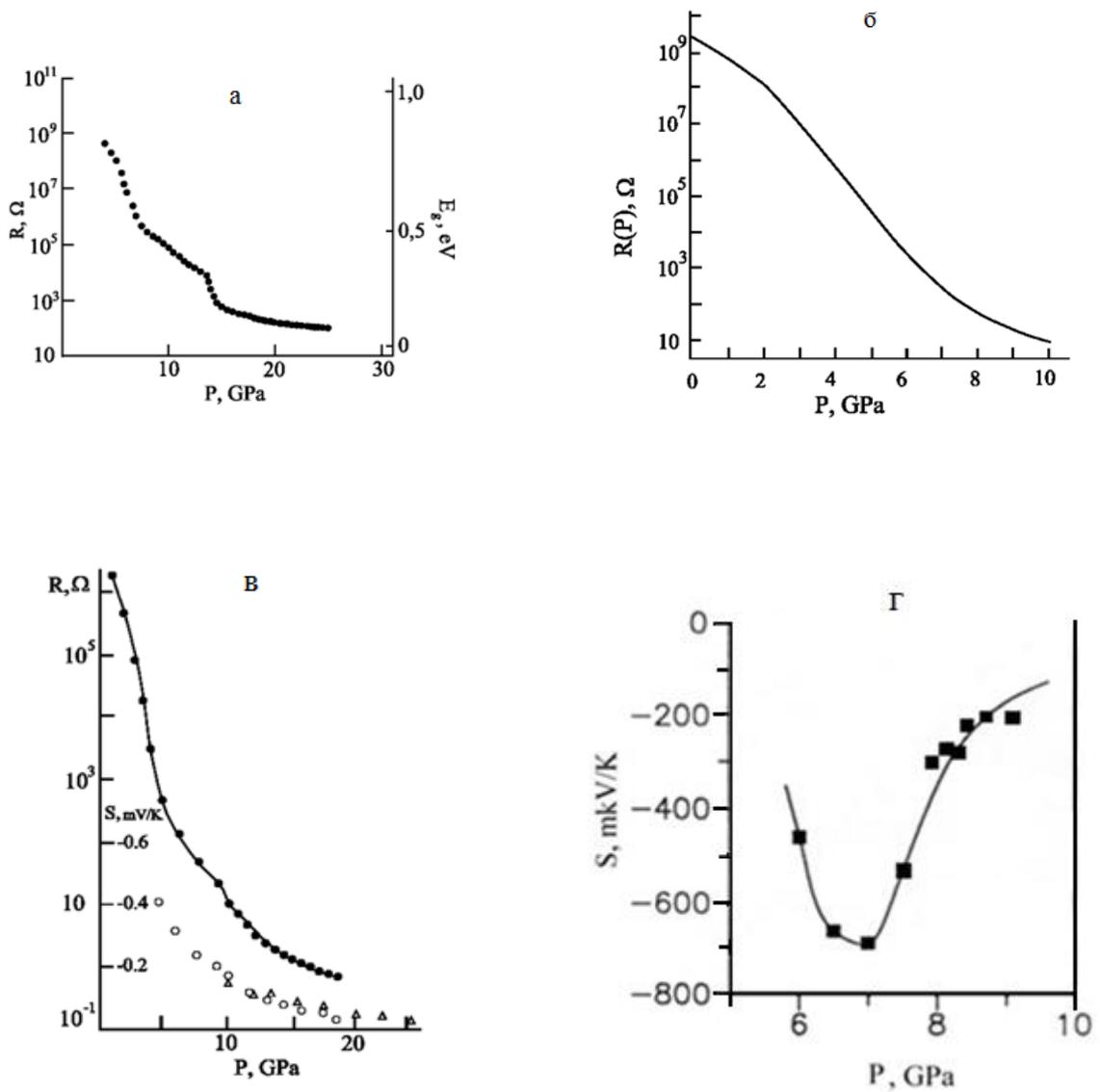


Рис.3.16. Барические зависимости электросопротивления $R(P)$ и термоэдс $S(P)$ монокристаллов EuO
 а – $R(P)$ [244]; б – $R(P)$ [A23]; в – $R(P)$ и $S(P)$ [249]; г – $S(P)$, передающая давление среда - пирофиллит [A24].

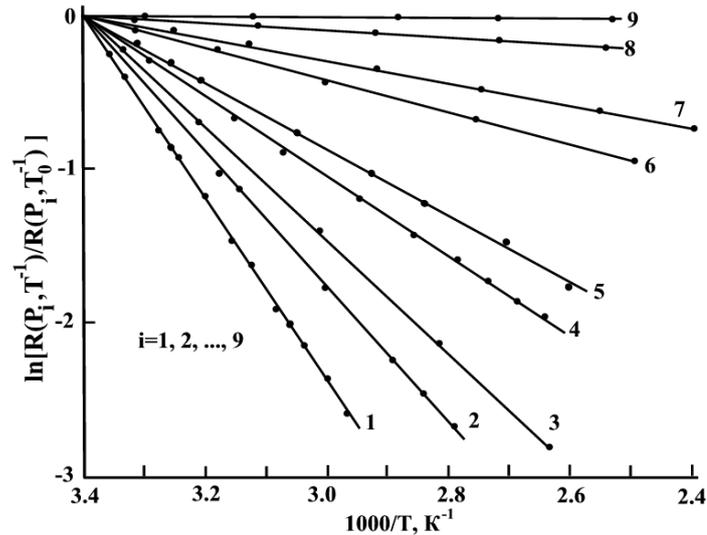


Рис.3.17. Зависимость $\lg[R(P_i, 1/T)/R(P_i, 1/T_0)]$ монокристалла EuO при различных давлениях (P_i) [A23]

$P_1 = 0.1$ МПа (измерения проводились вне камеры высокого давления); $P_2 = 2.6$ ГПа; $P_3 = 3.3$ ГПа; $P_4 = 3.5$ ГПа; $P_5 = 4.0$ ГПа; $P_6 = 6.2$ ГПа; $P_7 = 7.0$ ГПа; $P_8 = 8.7$ ГПа; $P_9 = 9.0$ ГПа; $T_0 = 300$ К.

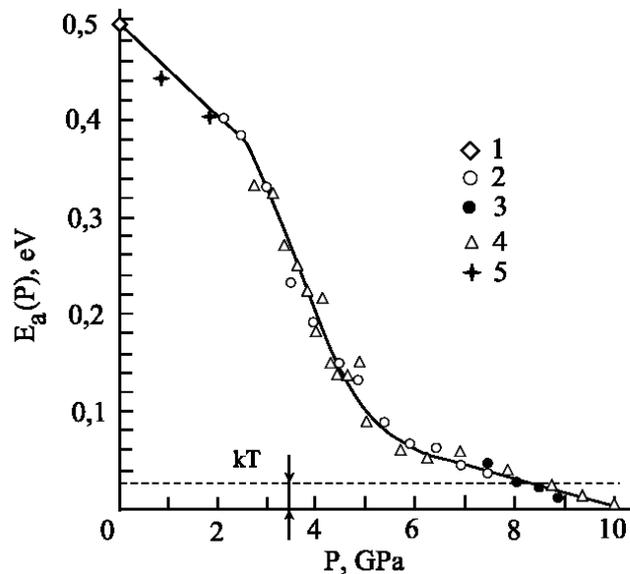


Рис.3.18. Барическая зависимость энергии активации E_a монооксида европия [A23]

1 - значение получено из результатов измерений $R(T)$ вне камеры высокого давления; 2 – среда, передающая давление, – петролейный эфир; 3 – среда – метанол-этанол (4:1); 4 – среда – пирофиллит; 5 – данные работы [250].

В диапазоне $P \leq 2.2$ GPa $B=45$ meV/GPa; коэффициент пьезосопротивления всестороннего сжатия $\Pi_g = \partial \ln(R)/\partial P = -1.7$ GPa⁻¹. Полученные значения величин B и Π_g хорошо согласуются с результатами [249] в указанной области давлений.

При всестороннем сжатии $P > 2.2$ GPa барические зависимости энергии активации и электросопротивления претерпевают изломы и наклон их кривых $\partial E_a/\partial P$ принимает значение -122 meV/GPa; $\Pi_g = -3$ GPa⁻¹. Это связано с переходом от примесной проводимости к собственной, обусловленной термоактивацией электронов в зону проводимости с 4f-донорных уровней. Вследствие высокой концентрации 4f⁷-центров в EuO степень компенсации их акцепторами пренебрежимо мала и $E_a = |E_f|/2$. В результате расчета барического коэффициента сдвига 4f⁷-доноров по формуле (1) получено значение $B = \partial E_f/\partial P = 2 \cdot (\partial E_a/\partial P) = -244$ meV/GPa. При $P > 5$ GPa наклон зависимостей $E_a(P)$ и $R(P)$ уменьшается. Возможно, это является следствием изменения упругих свойств кристаллов EuO под давлением. В области $P \approx 7$ GPa энергия активации достигает величины kT и в EuO наступает вырождение свободных носителей тока. В точке $P=10$ GPa величина E_a обращается в нуль; при $P \geq 10$ GPa $\partial R/\partial T > 0$, что характерно для металлического состояния.

Температурная зависимость электросопротивления монооксида европия приобретает металлоподобный характер в тот момент, когда под действием всестороннего сжатия уровень химического потенциала (μ) в исследуемом образце смыкается с дном зоны проводимости (хотя бы и примесной). Это дает возможность определить концентрацию электронов (n) в зоне проводимости EuO при $P=10$ GPa и $T=300$ K по формуле [95] в приближении ее параболического строения:

$$n = N_c \cdot F_{3/2}(\mu^*), \quad (3.13)$$

где $N_c = (2m^*kT)^{3/2}/3\pi^2\hbar^3$ - эффективная плотность состояний в 5d(6s)-зоне; $m^* = m_e$ - эффективная масса носителей заряда в этой же зоне;

$F_T = \int_0^\infty \left[-\frac{\partial f_0(\mu^*)}{\partial x} \right] \cdot x^r dx$ - однопараметрический интеграл Ферми; $f_0 =$

$[1 + \exp(x - \mu^*)]^{-1}$ - функция распределения Ферми; $x = E/kT$ - приведенная энергия; $\mu^* = \mu/kT$ — приведенный химический потенциал. При $T = T_0$ и $\mu^* = 0$ получаем $n|_{P=10} = 1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Предположим далее, что подвижность электронов проводимости пренебрежимо мало меняется под действием всестороннего сжатия по сравнению с ростом их концентрации в 5d(6s)-зоне, и, используя данные $R(P)$, оценим концентрацию свободных носителей тока в EuO при $P=0$ и $T=T_0$. Электросопротивление EuO под давлением 10 GPa уменьшается в $\sim 10^9$ раз, следовательно, концентрация электронов проводимости возрастает в $\sim 10^9$ раз. Таким образом, исходная концентрация носителей тока в EuO при $T=T_0$ $n|_{P=0.1 \text{ MPa}} \approx n|_{P=10 \text{ GPa}} \cdot 10^{-9} \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Полученное значение $n|_{P=0.1 \text{ MPa}}$ хорошо согласуется с данными по концентрации электронов проводимости, полученными из измерений постоянной Холла в стехиометрических образцах EuO при атмосферном давлении и комнатной температуре [89]. Этот результат оправдывает введенное выше предположение относительно слабой барической зависимости подвижности электронов проводимости.

Отметим также следующий факт: в интервале давлений 4÷10 GPa (перекрывающийся барический диапазон измерений R в [244] и представленных на рис.3.16 б данных) изменение $R(P)$ EuO под давлением в [244] на порядок меньше, чем определено нами. По-видимому, это связано с сильной негидростатичностью давления между алмазными пуансонами.

В результате проведенных экспериментов по исследованию поведения электросопротивления EuO под давлением установлено: 1) изменение электросопротивления EuO при $T=300 \text{ K}$ под давлением обусловлено в основном ростом концентрации электронов в зоне проводимости; 2) термическая ширина запрещенной зоны E_f нелинейно убывает с ростом P ; 3) переход к металлическому характеру проводимости в EuO под давлением предшествует изоморфному переходу в СПВ.

В связи с необходимостью уточнения величины давления фазового перехода катионов европия в СПВ было проведено исследование барической зависимости термоэдс оксида европия. Исследование поведения термоэдс EuO под давлением в связи с недостаточным на тот момент развитием методики ее измерений в гидростатической среде проводилось в условиях квазигидростатического сжатия (см. рис.3.16 г). По этой причине точность полученных данных несколько ниже, чем для монокристаллов самария. Тем не менее, исследование зависимости $S(P)$ монокристаллов EuO позволяет подтвердить тот вывод, что зонный спектр этого соединения во многом аналогичен таковому в селениде и теллуриде самария. Так, барические зависимости термоэдс этих соединений весьма сходны. Вклад в электропроводность примесной проводимости p -типа при давлениях $P < 7 \text{ GPa}$ маскируется собственной n -типа при более высоких давлениях. Термоэдс при этом демонстрирует немонотонный характер поведения: сначала падает с ростом давления, а затем, пройдя через минимум при $P \approx 7 \text{ GPa}$, возрастает аналогично тому, как это происходит в SmSe и SmTe . На этом аналогии, к сожалению, заканчиваются, и на первый план выступают различия.

Минимуму термоэдс EuO при $P \approx 7 \text{ GPa}$ соответствует небольшая величина энергии активации E_a при достаточно высоком удельном электросопротивлении ($\rho \sim 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) исследуемых образцов. Анализ полученных данных и их сравнение с таковыми, характерными для SmSe и SmTe , позволяет прийти к заключению, что зависимость $E_a(P)$ для EuO не отражает реального поведения ширины термической щели между $4f$ -уровнями и дном зоны проводимости, а обусловлена примесями, образующими соответствующие примесные зоны. Реальное закрытие термической щели, судя по поведению термоэдс, происходит при бóльшем давлении, однако, поскольку этот процесс маскируется примесными электронами, точно определить момент смыкания $4f$ -уровней с дном зоны проводимости не представляется возможным. Разумно предположить, что переход в СПВ ионов Eu происходит при $P \approx 13 \text{ GPa}$ (см. рис. 3.16 в).

3.2.3.2. Электросопротивление и термоэдс моносulfида иттербия при гидростатическом сжатии до 9 GPa

В качестве объектов исследования были выбраны две серии монокристаллических образцов моносulfида иттербия: низкоомные (группа 1) и высокоомные (группа 2), отличающиеся друг от друга значениями удельного сопротивления при нормальных условиях более чем на два порядка⁹⁾. Удельное электросопротивление образцов первой группы составляло $\rho \approx 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, термоэдс $S = +150 \text{ } \mu\text{V/K}$, во второй группе $\rho \approx 3 \cdot 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ и $S = +570 \text{ } \mu\text{V/K}$. Из температурных зависимостей сопротивления в интервале 273÷400 К и нормальном давлении были определены энергии активации E_a носителей тока: для высокоомных образцов получено значение $E_a = 0.4 \text{ eV}$, для низкоомных – $E_a = 0.26 \text{ eV}$ [A12]. Различие в свойствах обусловлено, по-видимому, отклонениями в стехиометрии в процессе выращивания кристаллов.

Поведение электросопротивления, термоэдс и энергии активации свободных носителей тока в YbS изучались под давлением до 5.5 GPa в среде из смеси пентана и петролейного эфира (1:1), являющейся хорошим диэлектриком, а при более высоких давлениях - в среде метанол-этаноловой смеси (4:1). Экспериментальные данные «сшивались» из результатов двух экспериментов по каждому из образцов первой или второй серий. Типичные зависимости $R(P)$, $E_a(P)$ и $S(P)$ для двух образцов YbS с различными удельными электросопротивлениями ρ при нормальных условиях ($\rho \approx 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ у образца №1 и $\rho \approx 3 \cdot 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ у образца №2) представлены на рис.3.19 ÷ 3.21.

Полученные барические зависимости указанных кинетических коэффициентов YbS коррелируют между собой. Закрыванию термической щели соответствует излом на графиках $\lg[R(P)]$, после чего

⁹⁾ При измерениях электрических свойств высокоомных образцов (удельное электросопротивление $\rho \geq 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) применялись электровводы с коаксиальным экраном для компенсации утечек тока через катлинитовую прокладку [A12].

электросопротивление образцов YbS продолжает падать под давлением по экспоненте, аналогично тому, как это происходит в SmSe и SmTe. Дальнейшие эксперименты проводились уже при квазигидростатических давлениях до 20 GPa [A25] (см. ниже главу IV).

Поведение термоэдс этих соединений (рис.3.21) похоже на таковое для SmTe. Примесная проводимость р-типа при $P < 7$ GPa сменяется собственной при более высоких давлениях, и их термоэдс, пройдя через минимум, уменьшается по абсолютной величине.

Рассмотрим зависимости $\rho(P)$, E_a и $S(P)$ высокоомных образцов YbS. В области давлений до 5.4 GPa ρ YbS уменьшается с коэффициентом удельного пьезосопротивления всестороннего сжатия $\Pi_g = \partial \ln \rho / \partial P = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$. При $P \approx 5.4$ GPa на зависимости $\lg[\rho(P)]$ наблюдается первый излом, величина Π_g при этом существенно изменяется и в диапазоне давлений 6÷7.8 GPa составляет $\Pi_g = -3.73 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$. Подобное изменение Π_g наблюдалось ранее в SmTe и связывалось с переходом от примесной дырочной проводимости к собственной, обусловленной термоактивацией электронов с 4f-уровней в зону проводимости. Одновременно этот процесс в SmTe сопровождался увеличением абсолютной величины барической производной энергии активации и инверсией знака термоэдс. Аналогичные явления наблюдаются и в моносульфиде иттербия. На этом основании можно сделать вывод, что под давлением $P \approx 5$ GPa в высокоомных образцах YbS происходит переход от примесной проводимости р-типа к собственной n-типа. В барическом интервале 6÷8 GPa энергия активации E_a линейно убывает под давлением со скоростью $\partial E_a / \partial P = -110 \text{ meV/GPa}$ и достигает величины $E_a = kT$ ($T = 300 \text{ K}$) под давлением $P = 7.8$ GPa. При указанной величине P на зависимости $\lg[\rho(P)]$ наблюдается еще один излом, обусловленный началом вырождения электронного газа в образце. Под действием всестороннего сжатия ≈ 8.2 GPa E_a YbS обращается в нуль, и далее, с ростом давления, температурная зависимость электросопротивления приобретает металлический характер.

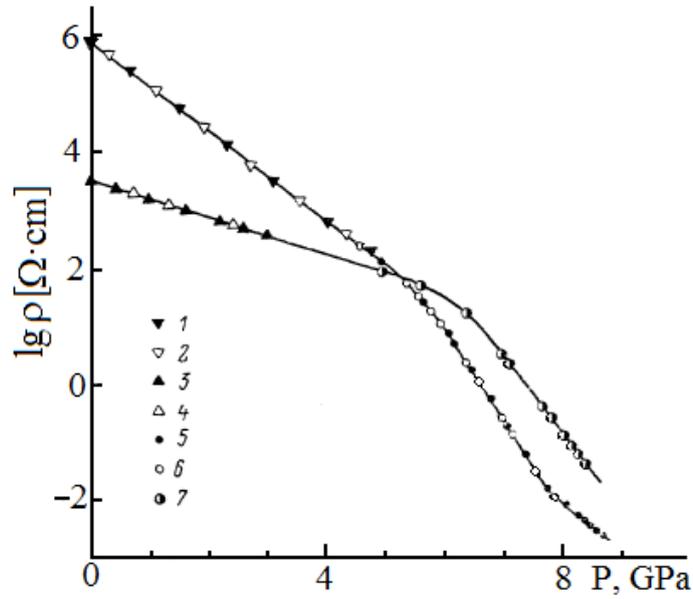


Рис.3.19. Зависимость логарифма удельного электросопротивления высокоомных (1, 2, 5, 6) и низкоомных (3, 4, 7) образцов YbS от давления [12]
1, 3, 5, 7 – увеличение давления; 2, 4, 6 – уменьшение давления; передающая давление среда – смесь (1:1) пентана и петролейного эфира (1-4) и смесь (4:1) метанола и этанола (5, 6, 7).

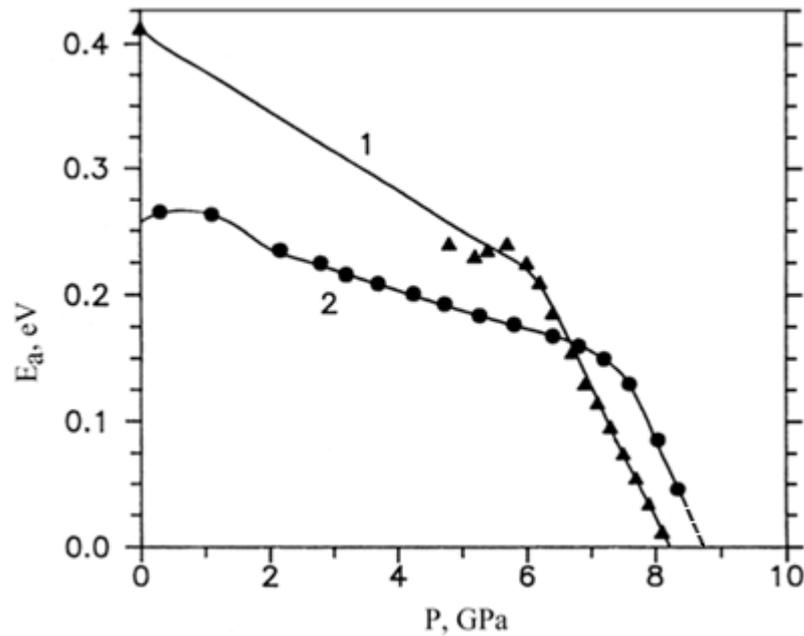


Рис.3.20. Зависимость энергии активации свободных носителей тока высокоомных (1) и низкоомных (2) образцов YbS от давления [A12].

Низкоомные образцы испытывают переход к металлическому типу проводимости при давлении на ≈ 0.5 GPa выше высокоомных, если исходить из линейной экстраполяции $E_a(P)$ в точку $E_a=0$ (см. рис.3.20). В целом, в диапазоне давлений до 9 GPa зависимости $\rho(P)$, $S(P)$ и $E_a(P)$ для YbS совершенно аналогичны таковым для SmTe в области P до 5 GPa, что, во-первых, свидетельствует об идентичности механизмов электропереноса в указанных материалах и, во-вторых, дает основание высказать предположение о переходе в СПВ катионов иттербия под действием всестороннего сжатия, превышающего $P > 10$ GPa.

Изменение под давлением электросопротивления, термоэдс и энергии активации низкоомных образцов моносulfида иттербия аналогично изменению таковых, характерных для высокоомных, за исключением некоторых количественных отличий. В частности, величина давления, при которой происходит инверсия знака основных носителей тока в YbS для группы низкоомных образцов, оказывается примерно на 1.4 GPa выше и равна 6.3 GPa. Очевидно, что это обусловлено более слабой компенсацией акцепторов в низкоомных образцах YbS. Ранее, в работе [251], изучалось поведение под давлением до 1.6 GPa электросопротивления и энергии активации низкоомных ($\rho \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, $E_a \approx 0.2 \text{ eV}$) образцов, полученных прессованием и спеканием в аргоне порошка YbS. Результаты настоящих исследований низкоомных образцов YbS в указанном диапазоне давлений неплохо согласуются с данными этой работы. Из рис.3.19÷21 видно, что переход ионов Yb в СПВ в низкоомных образцах YbS следует ожидать при несколько большем давлении, чем в высокоомных.

В заключение отметим, что в работе [150] давление фазового перехода моносulfида иттербия в СПВ $P \sim 15$ GPa определялось только на основании результатов измерений параметра кристаллической решетки YbS под давлением. При этом эксперименты были выполнены в аппаратах с наковальнями Бриджмена в условиях существенно негидростатического сжатия и, следовательно, не могут претендовать на высокую точность. Есть

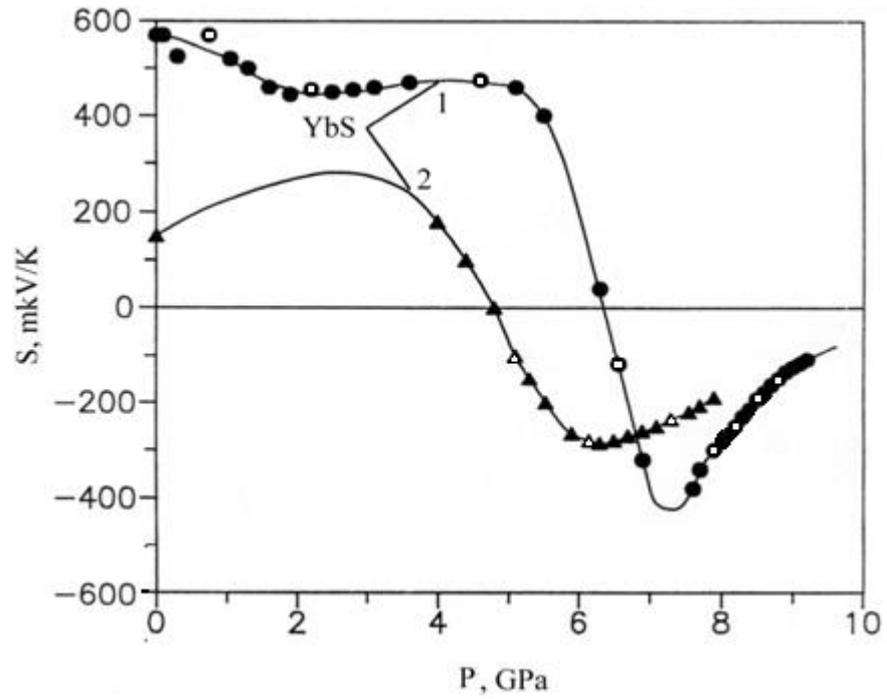


Рис. 3.21. Зависимость термоэдс низкоомных (1) и высокоомных (2) образцов YbS от давления [A12]

– черные значки - увеличение давления; светлые значки – уменьшение давления; передающая давление среда – смесь (1:1) пентана и петролейного эфира и смесь (4:1) метанола и этанола (при $P > 5.5$ GPa).

все основания полагать, переход в СПВ, обнаруженный в работе [150], происходит в YbS при значительно меньшем давлении.

В сжатом виде результаты, обсуждаемые в этом разделе главы, представлены на рис.3.23. Он позволяет получить целостное представление о поведении электронных свойств полупроводниковых монохалькогенидов редкоземельных элементов. Общность процессов перестройки электронного спектра указанных соединений при высоком давлении здесь становится совершенно очевидна.

3.2.4. Исследование термоэда редкоземельных металлов иттербия, празеодима, тулия и лютеция при всестороннем сжатии до 11 GPa

Электронная структура «металлических» фаз халькогенидов самария и иттербия должна качественно совпадать со структурой соответствующих им РЗМ, так как уровень химического потенциала в обоих случаях лежит в области перекрытия 4f-уровней и 5d(6s)-зоны проводимости, генетически связанных с атомными уровнями металла. Следствием этого должно являться подобие электрических и термоэлектрических свойств (последних - в большей мере) РЗМ и «металлических» фаз их халькогенидов.

С целью экспериментальной проверки этого предположения было проведено исследование барической зависимости термосилы металлического Yb до 11 GPa. Известно, что под действием всестороннего сжатия при T=300 K иттербий претерпевает ряд фазовых превращений: металл-полупроводник, из ГЦК- в ОЦК-фазу и из ОЦК- в ГПУ-фазу при давлениях ≈ 1.2 , ≈ 4.0 и ~ 35 GPa, соответственно [155]. Согласно [160] структурное превращение ГЦК→ОЦК сопровождается переходом ионов Yb в состояние с переменной валентностью $2+ < \nu < 3+$. Поскольку электронный спектр систем с ПВ характеризуется наличием резкой структуры - f-резонанса - на уровне химического потенциала μ , можно было ожидать, что ОЦК-фаза Yb будет обладать аномальными электрическими и термоэлектрическими свойствами по сравнению с обычными трехвалентными РЗМ. Вопреки ожиданиям низкотем-

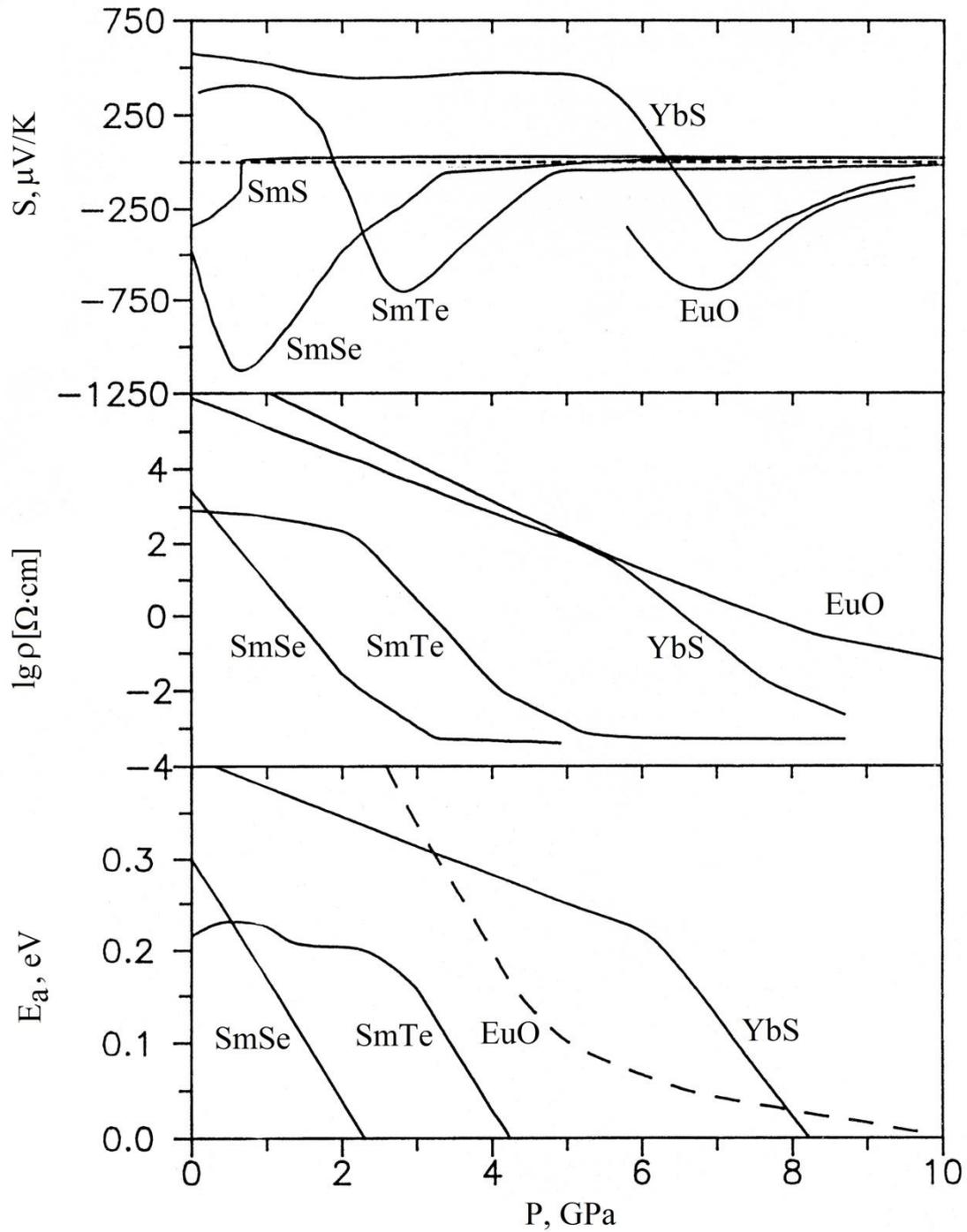


Рис.3.22. Сводный график электронных свойств халькогенидов двухвалентных РЗМ при высоком давлении (рисунок взят из работы [208]).

пературные измерения электросопротивления Yb под давлением $P \geq 4$ GPa [161] не обнаружили каких-либо особенностей, обусловленных ПВ РЗ-ионов, на изобарах $R(T)$, из чего был сделан вывод об отсутствии перехода в СПВ в иттербии под давлением. Вследствие противоречивости выводов, полученных в работах [160] и [161] представляло интерес проведение экспериментов по изучению барических зависимостей тех физических характеристик Yb, которые чувствительны к изменению под давлением электронной плотности состояний на уровне химического потенциала, то есть, термоэдс.

Поликристаллы Tm и Lu использовались в качестве реперов, поскольку, согласно [155,197], в исследованной барической области ($P \leq 11$ GPa) эти металлы не испытывают фазовых переходов. На образцах Pr проводились эксперименты по отработке методики измерения S в условиях литостатического сжатия (см. ниже). Чистота РЗ-металлов была не хуже 99.9%.

Результаты исследований представлены на рис.3.22. Рассмотрим сначала барическую зависимость S Pr. В диапазоне P до 9 GPa она хорошо согласуется с таковой, полученной в условиях гидростатики [222]. На кривой $S(P)$ четко прослеживаются аномалии, связанные со структурными превращениями дв. ГПУ \rightarrow ГЦК при $P \approx 4$ GPa и ГЦК \rightarrow иск. ГЦК при ≈ 7.5 GPa [155]. Поскольку указанные фазовые переходы не сопровождаются изменением валентности ионов Pr, то S в исследованной области P не превышает характерных для нормальных металлов значений $|S_{Pr}| \leq 2$ $\mu\text{V/K}$. Совпадение результатов измерения S в жидкой и твердой средах свидетельствует о достоверности получаемых в условиях литостатического сжатия экспериментальных данных.

Барические зависимости термоэдс Tm и Lu в диапазоне P до 11 GPa представляют собой плавные немонотонные кривые, расположенные соответственно в областях положительных и отрицательных значений S . Зависимость $S(P)$ Tm возрастает под давлением до ≈ 8.2 GPa и принимает в максимуме значение $S_{\max} \approx +2.2$ $\mu\text{V/K}$. В интервале давлений $8.2 \leq P \leq 11.0$ GPa

$S(P)$ Tm убывает с барическим коэффициентом $dS/dP \approx -0.1 \mu\text{V}/\text{K}\cdot\text{GPa}$. Термоэдс Lu незначительно возрастает под давлением до $\approx 6 \text{ GPa}$, достигая в максимуме величины $S \approx -1.7 \mu\text{V}/\text{K}$, и далее начинает падать со скоростью $\partial S/\partial P = -0.1 \mu\text{V}/\text{K}\cdot\text{GPa}$.

Зависимость термоэдс Yb от давления сильно отличается по характеру поведения от таковых, полученных для Pr, Tm и Lu. Термоэдс S Yb при нормальных условиях ($P=0.1 \text{ MPa}$, $T=300 \text{ K}$) имеет величину $\approx +16 \mu\text{V}/\text{K}$. Под давлением термоэдс быстро возрастает, достигая при $P \approx 1.1 \text{ GPa}$ значений $\approx +27 \mu\text{V}/\text{K}$. В области давлений $\approx 1.1 \text{ GPa}$ на кривой $S(P)$ наблюдается излом, обусловленный происходящим в Yb фазовым переходом металл-полупроводник, при этом образуется полупроводниковая щель, величина которой зависит от давления: $\approx 15 \text{ meV}$ при 1.1 GPa и $\approx 80 \text{ meV}$ при 4 GPa [159]. С увеличением давления термоэдс Yb продолжает увеличиваться, проходит через максимум ($S_{\text{max}} \approx +32 \mu\text{V}/\text{K}$) при $P \approx 1.8 \text{ GPa}$ и далее начинает быстро убывать. Под давлением $P \approx 3.2 \text{ GPa}$ происходит смена знака термоэдс, а при $P \approx 3.9 \text{ GPa}$ зависимость $S(P)$ достигает минимума: $S_{\text{min}} \approx -21 \mu\text{V}/\text{K}$. Подробный анализ такого поведения термоэдс полупроводниковой фазы Yb был проведен в [156] в рамках двухзонной модели электропереноса [157].

Фазовый переход Yb из ГЦК- в ОЦК-фазу сопровождается резким скачком термоэдс до $S \approx +18.5 \mu\text{V}/\text{K}$. В ОЦК-фазе кривая $S(P)$ проходит через максимум ($S_{\text{max}} \approx +19 \mu\text{V}/\text{K}$) при давлении $P \approx 4.2 \text{ GPa}$ и начинает убывать с ростом P . Одновременно с ростом давления убывает по абсолютной величине и барический коэффициент термоэдс $\partial S/\partial P$. При всестороннем сжатии $P \approx 7 \text{ GPa}$ $\partial S/\partial P$ принимает значение примерно равное $-0.3 \mu\text{V}/\text{K}\cdot\text{GPa}$ и далее остается постоянным вплоть до $P = 11 \text{ GPa}$. Подобное изменение S и ее барической производной $\partial S/\partial P$ экспериментально наблюдалось ранее в ПВ-фазе SmS [A19], зависимость $S(P)$ которой приведена на рис.3.22 для сравнения.

Термоэдс ОЦК-фазы Yb в области давлений $4\div 11 \text{ GPa}$ почти на порядок

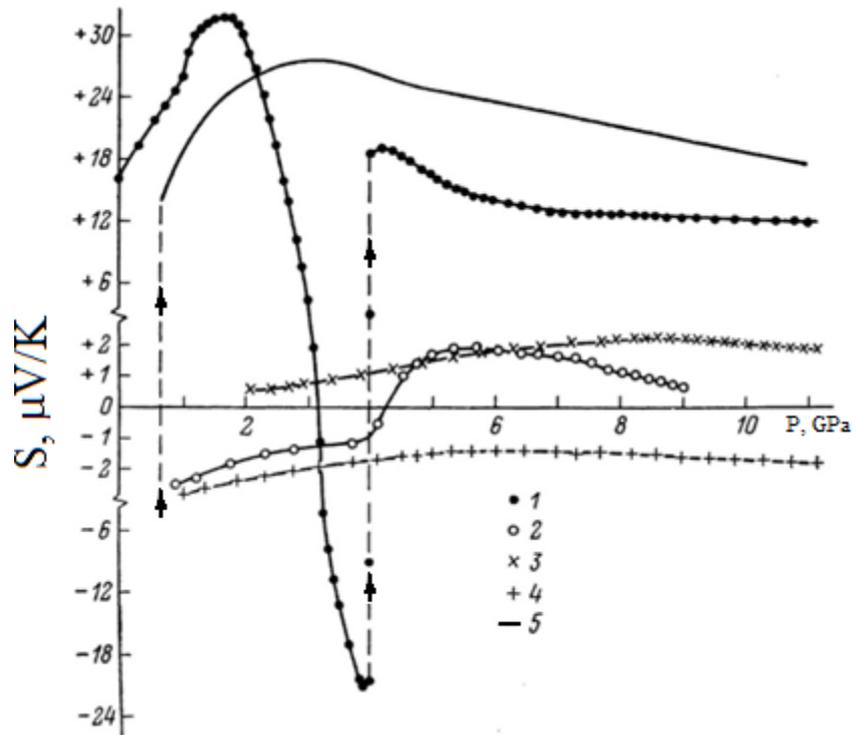


Рис. 3.23. Барические зависимости термоэдс Yb (1), Pr (2), Tm (3), Lu (4) при 300 К [A11], 5 – SmS [A19].

превосходит S реперов - Pr, Tm и Lu. Этот факт свидетельствует о наличии высокой плотности электронных состояний на уровне химического потенциала μ в ОЦК-фазе Yb, что является дополнительным к данным работы [A11] аргументом в пользу возникновения ПВ ионов Yb при $P \geq 4$ GPa. Линейная экстраполяция зависимости $S(P)$ Yb к значениям термоэдс обычных PЗ-металлов ($\pm 2 \div 4$ $\mu\text{V/K}$ при 300 K [222,252]) дает для давления перехода ионов Yb в трехвалентное состояние величину $P \approx 35$ GPa. При давлении ~ 34 GPa в Yb, согласно [160,253], происходят одновременно структурный и электронный фазовый переходы, в результате которых ионы Yb приобретают целочисленную валентность $3+$.

В заключение этой темы необходимо отметить, что температурные зависимости электросопротивления ОЦК-фазы Yb подобны таковым, наблюдаемым в сильно сжатых SmS ($P > 2$ GPa), SmSe ($P > 10$ GPa) и SmB₆ ($P > 6$ GPa) [76, 133]. Возможное объяснение этого факта заключается в том, что в ОЦК-модификации Yb реализуется безщелевое состояние ПВ, или как его принято называть - тяжелофермионное.

3.2.5. Исследование влияния высокого давления на электросопротивление и термоэдс гексаборидов европия, иттербия, самария и лантана

Гексабориды редкоземельных элементов по строению электронных спектров являются до некоторой степени аналогами их монохалькогенидов. Так, гексабориды Ln^{3+}B_6 , где Ln - PЗЭ, являются металлами с удельной электропроводностью при комнатной температуре $\rho_{300\text{K}} \approx 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$. Полупроводниковые гексабориды Ln^{2+}B_6 , к каковым относятся EuB_6 и YbB_6 , имеют удельное электросопротивление $\rho_{300\text{K}} \approx (10^{-2} \div 10^{-3})$ $\Omega \cdot \text{cm}$ и существенно отличаются от металлических гексаборидов более высокими параметрами кристаллических решеток (см. рис. 2.3, гл. II). Поскольку для гексаборидов европия и иттербия имеет место ситуация, похожая на халькогениды европия EuX и самария SmX , где $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ и O в случае европия, можно было предположить, что при высоких давлениях «большие» по размеру ионы Eu^{2+} и

Yb^{2+} будут переходить в соответствующие меньшие по размеру трехвалентные ионы. Указанное обстоятельство, в свою очередь, может привести к резкому или постепенному (в силу ригидности кристаллической решетки) фазовому переходу полупроводник-металл, возможно, с формированием состояния с промежуточной (переменной) валентностью РЗМ.

Более сложная картина наблюдается в гексабориде самария, который исходно при нормальных условиях представляет собой соединение с переменной валентностью ионов РЗЭ. Установлено, что эффективная валентность ионов Sm при $T=300\text{ K}$ и $P=0.1\text{ МПа}$ имеет значение $(2.53\div 2.7)+$ [126,127]. Удельная электропроводность SmB_6 $\rho_{300\text{K}} \approx (1\div 4) \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$. Воздействие высокого давления, как можно предположить, способно перевести ионы самария в устойчивое трехвалентное состояние.

3.2.5.1. Исследование влияния высокого давления на электросопротивление и термоэдс гексаборидов европия, иттербия, лантана

Эксперименты по изучению влияния гидростатического сжатия до $P=1.5\text{ GPa}$ на электросопротивление монокристаллов EuB_6 , YbB_6 , LaB_6 и SmB_6 были проведены впервые в работах [A2-A4]. Полученные данные для EuB_6 , YbB_6 , LaB_6 представлены на рис.3.23 и 3.24.

Анализ зависимостей электросопротивления R монокристаллов гексаборидов Eu и Yb [A2-A4] от гидростатического давления P до 1.5 GPa при 300 K позволил обнаружить экспоненциальное уменьшение R с ростом давления ≈ 40 и $\approx 14\%$ соответственно для EuB_6 и YbB_6 .

Экспоненциально падающая зависимость $R(P)$ свидетельствует о линейном уменьшении под давлением энергии активации свободных носителей тока. Эти экспериментальные данные дают основание полагать, что воздействием более высоких давлений можно инициировать в указанных соединениях фазовые переходы типа полупроводник-металл. Кроме того, можно ожидать, что эти фазовые превращения будут сопровождаться валентными переходами в системе РЗ-ионов, входящих в состав соединений,

поскольку при уменьшении межатомных расстояний под давлением энергетически более выгодными становятся электронные конфигурации ионов Eu и Yb, обладающие меньшим объемом, т. е. большей валентностью. Эксперименты по исследованию возможности прохождения фазовых переходов в гексаборидах Eu и Yb при давлениях, превышающих 1.5 GPa были проведены в [254]. В этой работе в условиях литостатического сжатия до 10 GPa при $T=300$ K изучались барические зависимости удельного электросопротивления ρ предварительно опрессованных при $P = 10$ GPa порошков EuB_6 , YbB_6 и LaB_6 . Гексаборид лантана использовался в качестве репера, поскольку это соединение является типичным металлом [255], в котором ионы La находятся в устойчивом трехвалентном состоянии. Установлено, что, во-первых, зависимости $\rho(P)$ исследованных образцов EuB_6 и YbB_6 слабо меняются под давлением $P > 4$ GPa и, во-вторых, на верхней границе барического диапазона (10 GPa) значения ρ EuB_6 и YbB_6 существенно превосходят по величине ($\sim 10^2$) ρ LaB_6 .

Экспериментальные данные работы [254] могут служить косвенным указанием на наличие при $P > 4$ GPa в EuB_6 и YbB_6 непрерывных фазовых переходов в состояние с переменной валентностью (ПВ) P3-ионов, аналогично тому как это происходит под давлением в некоторых халькогенидах двухвалентных PЗМ (SmSe , SmTe , EuO , YbS).

Рентгеноструктурные исследования EuB_6 под давлением до 8 GPa [256] не обнаружили каких-либо аномалий, обусловленных фазовыми превращениями, на барической зависимости удельного объема указанного соединения. На этом основании в работе высказывается предположение о невозможности фазовых переходов в гексабориде Eu даже при очень высоких давлениях ($P > 8$ GPa). На образцах YbB_6 подобные эксперименты вообще не проводились. Необходимо, тем не менее, отметить, что особенность строения кристаллических решеток EuB_6 и YbB_6 - наличие жесткого трехмерного кар-

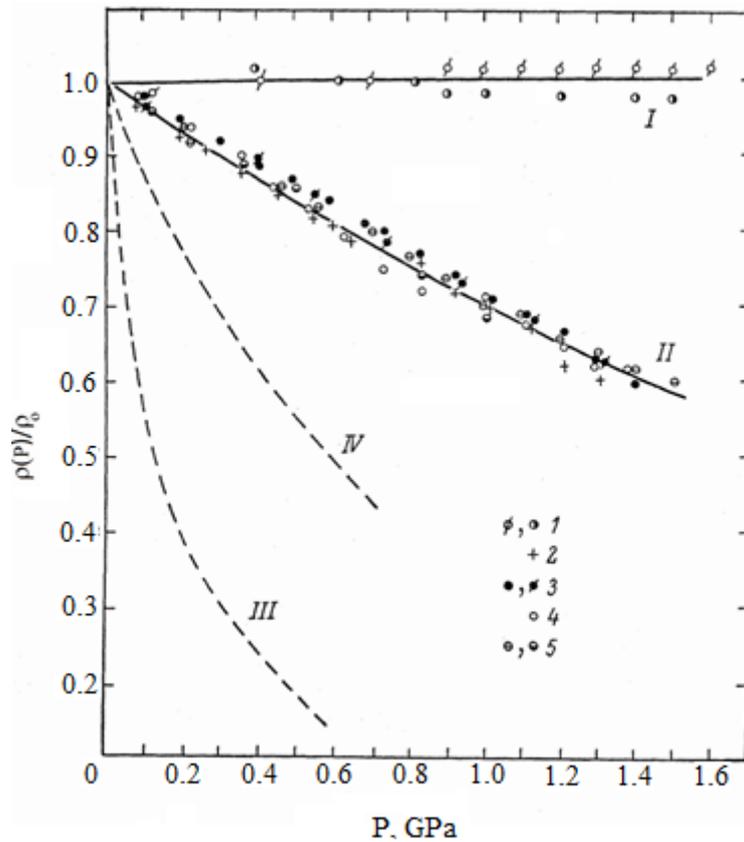


Рис.3.24. Барические зависимости приведенного удельного электросопротивления монокристаллов EuB_6 и LaB_6 [A3]

I - LaB_6 ; II - EuB_6 ; III и IV - для монокристаллов SmS из [27] соответственно с $\rho_0 = 17 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ и $\rho_0 = 6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ при $T=300 \text{ K}$. 1÷5 - номера образцов (первый значок относится к нагружению, второй - к декомпрессии).

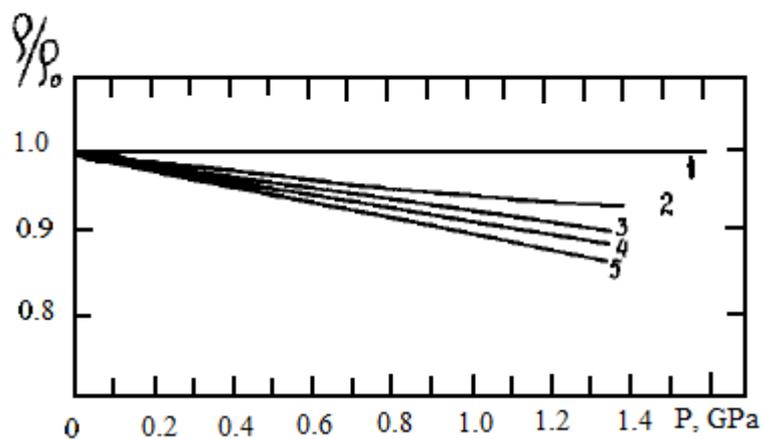


Рис.3.25. Барические зависимости приведенного удельного электросопротивления монокристаллов LaB_6 (1), SmB_6 , синтезированный из шихты Sm:B в соотношении 1:7 (2), 1:9 (3), 1:12 (4) и YbB_6 (5) [A4].

каса в виде восьми октаэдров из атомов бора (т.н. «псевдоатомы» бора), окружающих каждый РЗ-ион, - делает их малочувствительными к изменениям электронной конфигурации ионов Eu и Yb. Поэтому в этих материалах аномалии упругих свойств кристаллических решеток (смягчение их упругих модулей), сопровождающие валентные фазовые переходы в халькогенидах RE, могут оказаться столь незначительными, особенно в начальной стадии переходов и при условии их непрерывности, что не будут превосходить погрешность проводимых экспериментальных исследований.

Поскольку исследование барических зависимостей термоэдс (S) RE-соединений позволяет судить об изменении под давлением валентного состояния RE-ионов [A17-A19], постольку представлялось необходимым провести подобные эксперименты на монокристаллах гексаборидов Eu и Yb.

Результаты экспериментальных исследований ρ и S монокристаллов EuB_6 и YbB_6 при 300 K под действием гидростатического давления до 8 GPa и литостатического до 11 GPa [A26] приведены на рис. 3.25, а, б и 3.26. На этих же рисунках представлены для сравнения зависимости $\rho(P)$ и $S(P)$, полученные на монокристаллах LaB_6 [A27].

Рассмотрим сначала барические зависимости ρ EuB_6 , YbB_6 и LaB_6 . При атмосферном давлении и комнатной температуре ρ составляет ($\Omega \cdot \text{cm}$): $\text{EuB}_6 - 6.5 \cdot 10^{-4}$, $\text{YbB}_6 - 1.3 \cdot 10^{-3}$, $\text{LaB}_6 - 1.3 \cdot 10^{-5}$. В диапазоне давлений до 1.2 GPa ρ EuB_6 и YbB_6 убывает с различными коэффициентами пьезосопротивления всестороннего сжатия $\Pi_g = \partial\rho/\rho \cdot \partial P \approx 0.18$ и $\approx 0.1 \text{ GPa}^{-1}$, соответственно. В области $P \approx 1$ GPa на зависимостях $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb наблюдаются особенности в виде изломов, которые можно связать с обращением в нуль энергии активации мелких примесных донорных уровней. Оценим параметры этих уровней (энергию активации E_a и ее барическую производную $\partial E/\partial P$, исходя из следующих предположений: а) подвижность свободных носителей тока в EuB_6 и YbB_6 пренебрежимо мало меняется под давлением по сравнению с их концентрацией; б) для описания процессов электропереноса в полупроводниковых фазах этих соединений применима классическая

статистика. В рамках указанных приближений представим барические зависимости EuB_6 и YbB_6 в следующем виде: $\rho = A \cdot \exp[(E_a + P_g \cdot P)/kT]$, где E_a – энергия активации донорных уровней, $A \approx \text{const}(P)$, k – постоянная Больцмана. Отсюда следует, что для донорных уровней в EuB_6 $E_a|_{P < 1.2} \approx 5.46 \text{ meV}$ и $\partial E_a / \partial P|_{P < 1.2} \approx -4.6 \text{ meV/GPa}$, в YbB_6 – $E_a|_{P < 1.2} \approx 3.2 \text{ meV}$, $\partial E_a / \partial P|_{P < 1.2} \approx -2.7 \text{ meV/GPa}$. В области давлений $P > 1.2 \text{ GPa}$ наклон кривых $\rho(P)$ заметно возрастает – P_g EuB_6 принимает значение $\approx -0.31 \text{ GPa}^{-1}$, P_g $\text{YbB}_6 \approx -0.24 \text{ GPa}^{-1}$. Подобное поведение $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb можно объяснить присутствием в запрещенной зоне этих соединений также и других, более глубоких примесных уровней. На основании принятых выше допущений проведем для них расчет E_a и $\partial E_a / \partial P$. В EuB_6 для этих уровней получаем: $E_a \approx 30 \text{ meV}$ и $\partial E_a / \partial P \approx -6.7 \text{ meV/GPa}$, в YbB_6 – $E_a \approx 45 \text{ meV}$ и $\partial E_a / \partial P \approx -8 \text{ meV/GPa}$. При давлениях ≈ 4.5 и 5.6 GPa соответственно для EuB_6 и YbB_6 наклон кривых $\rho(P)$ уменьшается, при этом P_g EuB_6 принимает значение $\approx -0.16 \text{ GPa}^{-1}$, а P_g $\text{YbB}_6 \approx -0.22 \text{ GPa}^{-1}$. Связана ли эта особенность в поведении $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb с переходом к собственной проводимости или с тем, что в игру вступают новые примесные уровни, с определенностью сказать трудно, поскольку так и не удалось провести измерения ρ при гидростатическом сжатии $P > 8 \text{ GPa}$. Завершая на этом анализ зависимостей $\rho(P)$ гексаборидов Eu и Yb , отметим следующее. На верхнем пределе исследованного диапазона давлений (8 GPa) значения ρ EuB_6 и YbB_6 значительно (≥ 10) превосходят таковые, характерные для обычных металлов (ср., например, с ρ LaB_6 , рис.3.25).

Обратимся теперь к экспериментальным данным термоэдс $S(P)$ EuB_6 и YbB_6 (рис. 3.26). При нормальных условиях S $\text{EuB}_6 \approx -80$, а S $\text{YbB}_6 \approx -190 \mu\text{V/K}$. Более высокое значение $|S|$ YbB_6 по сравнению с $|S|$ EuB_6 может быть обусловлено либо довольно сильной компенсацией доноров в YbB_6 , либо значительным вкладом в процессы электропереноса валентной зоны последнего [257]. Под давлением термоэдс EuB_6 и YbB_6 убывает по абсолютной величине, одновременно убывает и их барические производные

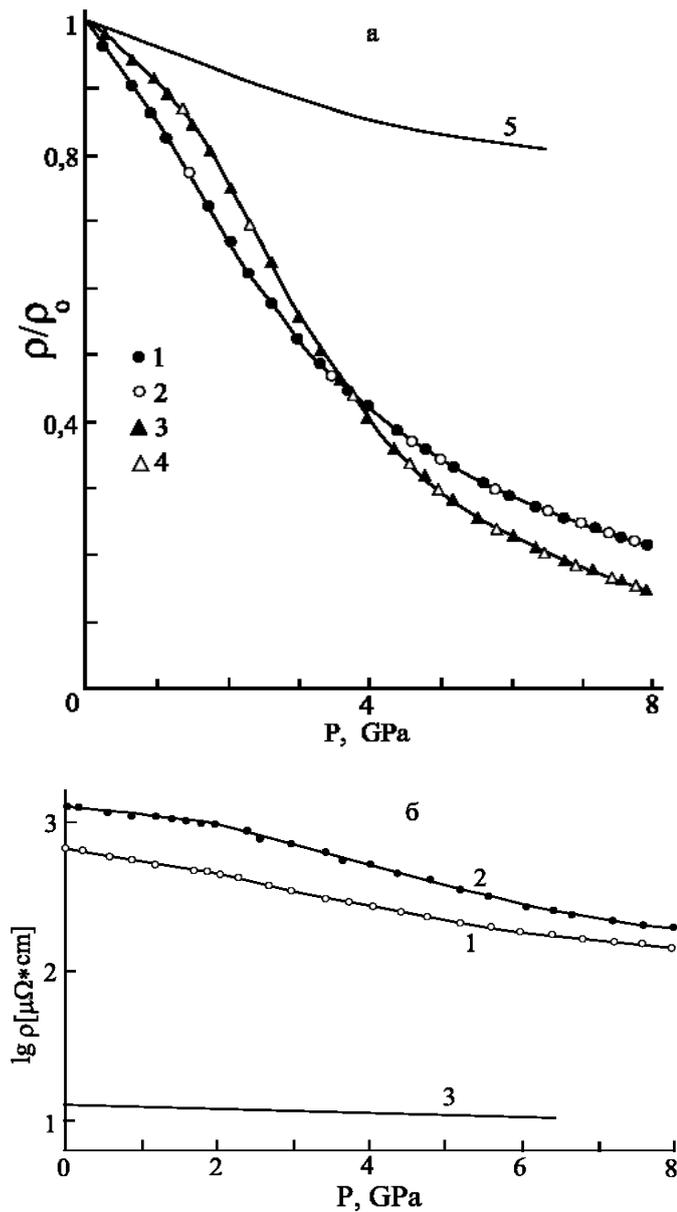


Рис.3.26. Барические зависимости приведенного удельного электросопротивления ρ/ρ_0 и логарифма удельного электросопротивления [а: 1, 2 – монокристалл EuB_6 (прямой и обратный ход); 3, 4 – монокристалл YbB_6 (прямой и обратный ход); 5 – монокристалл LaB_6 [A27]; ρ_0 – при 300 К и $P=0.1$ МПа; среда, передающая давление, – метанол-этанол (4 : 1); б: 1 – монокристалл EuB_6 ; 2 – монокристалл YbB_6 ; 3 – монокристалл LaB_6 [A27]; среда – метанол-этанол (4 : 1).

$\partial S/\partial P$; знак S во всей исследованной области P соответствует электронной проводимости.

Наблюдаемое изменение S гексаборидов Eu и Yb под давлением до 8 GPa коррелирует с уменьшением их ρ в указанном интервале P и может быть объяснено ростом концентрации свободных носителей тока в этих материалах. В области $8 < P < 10$ GPa зависимости $S(P)$ выходят на насыщение, а под давлением ≥ 10 GPa практически полностью выполаживаются ($\partial S/\partial P \approx 0$). Величина S в интервале $P = 10 \div 11$ GPa стабилизируется на уровне $-30 \mu\text{V/K}$, причем это значение S по абсолютной величине более чем на порядок превосходит термоэдс $\text{LaB}_6 \approx -1.8 \mu\text{V/K}$ при $P = 11$ GPa. Подобное поведение $S(P)$ наблюдалось ранее в ГЦК-фазе монотеллурида самария [A18] и связывалось с переходом ионов Sm под давлением в состояние ПВ. Фрагмент барической зависимости $S \text{ SmTe}$, включающий область валентного перехода, приведен на рис.3.26.

На основании анализа зависимостей $S(P)$ гексаборидов Eu и Yb и по аналогии с поведением $S(P) \text{ SmTe}$ можно выдвинуть предположение о том, что под давлением ≈ 10 GPa в EuB_6 и YbB_6 происходят фазовые превращения типа полупроводник-металл, которые сопровождаются переходом РЗ-ионов в состояние ПВ. Попробуем обосновать это предположение, исходя из модели зонной структуры гексаборидов Eu и Yb , предложенной в [257]. Согласно данным этой работы, низ зоны проводимости EuB_6 и YbB_6 сформирован в основном $5d_{eg}(6s)$ -орбиталями атомов РЗМ, а верхняя валентная зона образована смешанными волновыми функциями $2p$ -состояний бора и $4f$ -состояний РЗМ. Под действием всестороннего сжатия дно зоны проводимости EuB_6 и YbB_6 должно понижаться как вследствие ее расширения за счет роста перекрытия $5d$ - и $6s$ -волновых функций ближайших соседних РЗ-ионов, так и в результате увеличения расщепления e_g - и t_{2g} -подзон $5d$ -зоны кристаллическим полем решетки. В конечном итоге этот процесс должен привести к исчезновению энергетического зазора между зоной проводимости и валентной зоной, т. е. к фазовому переходу полупроводник-металл. При этом

4f-состояния РЗ-ионов сравниваются по энергии с $5d_{eg}(6s)$ -состояниями и 4f-электроны приобретут частично зонный характер. В результате возникнет состояние ПВ РЗ-ионов, характеризующееся квантовыми флуктуациями между различными электронными конфигурациями этих ионов и, следовательно, дробным средним числом 4f-электронов на ион. В области температур ≥ 100 К межконфигурационные флуктуации должны приводить к сильному резонансному рассеянию электронов проводимости на 4f-уровнях [258] и, как следствие, к аномально высоким значениям ρ и $|S|$ ПВ-фаз EuV_6 и YbV_6 по сравнению с нормальными металлами. В то же время эти значения ρ и S не должны сильно зависеть от давления, поскольку концентрация свободных носителей тока в ПВ-фазах слабо меняется с ростом P . Выполненные в настоящей работе и в [254] экспериментальные исследования подтверждают именно такое поведение $\rho(P)$ и $S(P)$ гексаборидов Eu и Yb при $P > 8$ ГПа.

Обратим внимание на качественный характер приведенной выше аргументации относительно возможности фазовых переходов EuV_6 и YbV_6 в состояние ПВ при всестороннем сжатии ≥ 8 ГПа и отметим в связи с этим, что оценить валентное состояние при высоком давлении возможно двумя косвенными независимыми способами. Первый, традиционный способ [85], заключается в исследовании барической зависимости изменения удельного объема. Это простейший метод обнаружения СПВ и определения средней валентности, так как при переходе в указанное состояние у вещества наблюдается некоторый промежуточный относительно материалов с целой валентностью параметр решетки. Само среднее число f-электронов на центр (валентность) определяется с помощью линейной интерполяции. Определяемое значение валентности в этом случае чувствительно к степени заполнения f-состояний. Замечание по поводу такого способа обнаружения СПВ может быть только одно, и оно уже, по существу, высказано выше: жесткость анионной подрешетки кристалла не всегда позволяет контролировать как процесс перехода РЗ-ионов в СПВ, так и его окончание.

Для иллюстрации сказанного на рис. 3.27 а, б представлены барические зависимости относительного изменения удельных объемов EuB_6 (а) и LaB_6 (б) [256]. Из рисунков видно, что сжимаемости (тангенсы углов наклонов $\Delta V/V(P)$) Eu^{2+}B_6 и La^{3+}B_6 мало отличаются друг от друга и не имеют особенностей. По зависимости $\Delta V/V(P)$ EuB_6 установить момент перехода катионов в СПВ не представляется возможным.

Второй способ определения средней валентности заключается в ее расчете путем интегрирования экспериментально полученной зависимости термоэдс от давления $S(P)$ [208]. Валентность в этом случае определяется как функция заполнения носителями тока зоны проводимости. Некоторое затруднение при таком способе определения валентности вызывает правильное определение интервала интегрирования.

Вполне закономерный интерес представляет также изучение эволюции валентного состояния методом рентгеновской абсорбционной L_{III} -спектроскопии под давлением, несмотря на указанные в I главе недостатки последнего. В связи с этим в работе [A26] было высказано пожелание (предложение) исследовать методом рентгеновской абсорбционной L_{III} -спектроскопии под давлением валентные состояния ионов Eu и Yb в гексаборидах в барической области, превышающей 8 GPa. Весьма приятно было удостовериться через 24 года, что для YbB_6 выводы работы [A26] были полностью подтверждены выполненными в [259] экспериментами по изучению электросопротивления, эффекта Холла и L_{III} -спектров при всестороннем сжатии указанного соединения.

3.2.5.2. Исследование влияния высокого давления на электросопротивление и термоэдс гексаборида самария

Эффективная валентность ионов Sm в SmB_6 , соответствующая при нормальных условиях ($T=300$ К, $P=0.1$ МПа) значениям $+(2.53\div 2.70)$ [67,126,127], сохраняет устойчивость в широких температурном и барическом

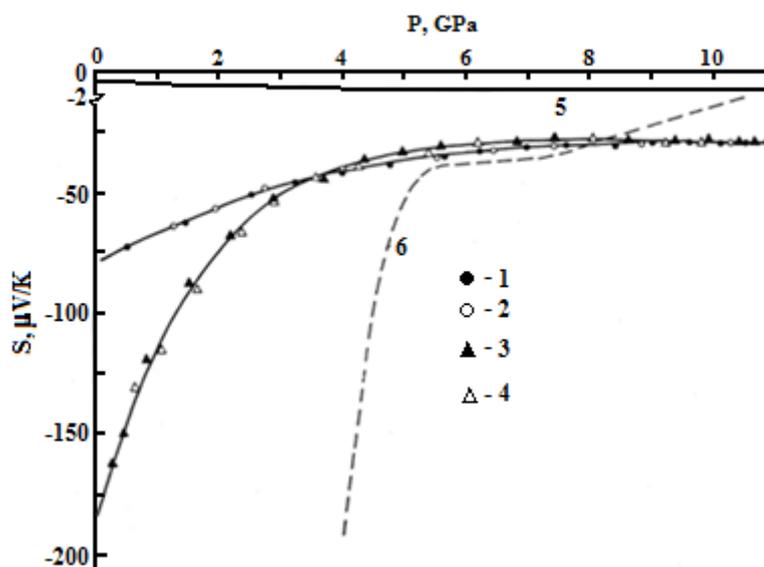


Рис.3.27. Барические зависимости термоэдс гексаборидов Eu, Yb, La и монотеллурида Sm [A26]

1,2 - монокристалл EuV_6 (прямой и обратный ход); 3,4 - монокристалл YbV_6 (прямой и обратный ход); передающая давление среда - пирофиллит; 5 - монокристалл LaV_6 [A27]; передающая давление среда - пирофиллит; 6 - монокристалл SmTe [A18]; передающая давление среда – метанол-этанол (4 : 1).

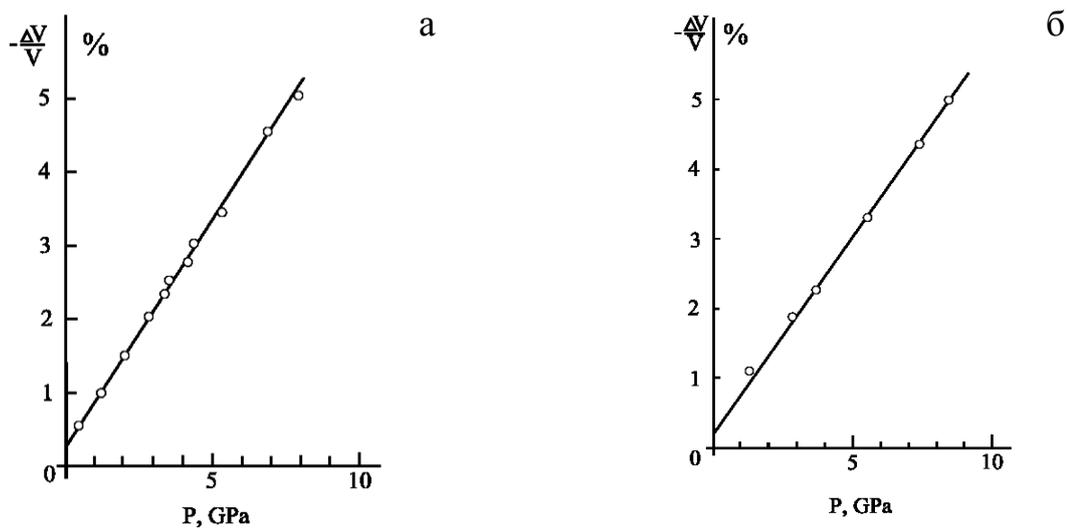


Рис. 3.28. Барические зависимости относительного изменения удельных объемов EuV_6 (а) и LaV_6 (б) [256].

интервалах (но крайней мере до $T \approx 700$ К и $P \approx 6$ GPa).

Электронный спектр гексаборида самария характеризуется сложной структурой, основная особенность которой заключается в том, что в низкотемпературной области ($T \leq 100$ К) вблизи уровня химического потенциала μ имеются гигантские пики плотности состояний, разделенные узкой гибридной щелью $G \sim 10$ mV [134]. При повышенных температурах ($T > 100$ К) щель G не обнаруживается, и можно считать, что в области μ на фоне зонных состояний располагается очень узкая энергетическая полоса (f-резонанс) [85].

Под действием всестороннего сжатия эффективная валентность Sm в SmB_6 возрастает [A27] и можно ожидать, что при некотором давлении P произойдет переход РЗ-ионов в состояние с целочисленной валентностью 3+. Экспериментальные данные по изучению физических свойств SmB_6 под давлением противоречивы и не позволяют оценить барическую область устойчивости СПВ ионов Sm в указанном соединении. Так, в [255] проводились исследования электросопротивления образцов, полученных прессованием порошка SmB_6 при квазигидростатическом сжатии до 10 GPa (при $T = 300$ К) и было установлено, что удельное электросопротивление ρ SmB_6 при $P = 10$ GPa остается аномально высоким по сравнению со значениями, характерными для нормальных металлов. Эксперименты, выполненные на монокристаллах SmB_6 при температурах $T < 100$ К, позволили авторам [135] прийти к заключению, что трехвалентное состояние ионов Sm достигается уже при $P = 6$ GPa, однако, согласно [260], валентность Sm при этом давлении составляет лишь 2.9+. Выше на примере халькогенидов самария SmX было показано, что изучение барических зависимостей термоэдс S редкоземельных соединений с ПВ позволяет судить об изменении под давлением валентного состояния РЗ-ионов. По этой причине представляло определенный интерес провести подобные эксперименты на монокристаллах SmB_6 .

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований удельной электропроводности ρ и термоэдс S монокристаллов SmB_6 и LaB_6 при комнатной температуре под действием гидростатического сжатия до 8 GPa и квазигидростатического до 11 GPa. Ранее на монокристаллах указанных соединений изучались температурные зависимости электросопротивления R и постоянной Холла, а также барические зависимости R до 1.4 GPa при комнатной температуре [A4]. Монокристаллы гексаборида лантана использовались в настоящей работе в качестве репера. Результаты экспериментальных исследований приведены на рис.3.28 а, б.

При атмосферном давлении и комнатной температуре ρ составляет ($\Omega \cdot \text{cm}$): $\text{SmB}_6 - 4.3 \cdot 10^{-4}$, $\text{LaB}_6 - 1.3 \cdot 10^{-5}$; $\rho_{\text{SmB}_6}/\rho_{\text{LaB}_6} \approx 33$. Под действием гидростатического давления электросопротивление гексаборидов Sm и La убывает с различными коэффициентами пьезосопротивления всестороннего сжатия $\Pi_g = \partial R/R \cdot \partial P = -6.9 \cdot 10^{-2}$ и $-4.14 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, соответственно. Под давлением 6 GPa $\rho_{\text{SmB}_6}/\rho_{\text{LaB}_6} \approx 26.5$, что может свидетельствовать о сохранении ПВ Sm при указанном давлении.

На рис.3.28 б приведены также данные работы [254], полученные на компактированных при $P \approx 10 \text{ GPa}$ порошках SmB_6 и LaB_6 . Из сопоставления результатов измерений $R(P)$ указанных материалов в настоящей работе и [254] видно, что сопротивление порошков довольно сильно убывает под давлением, особенно в области $P \leq 4 \text{ GPa}$. Это может быть обусловлено различными причинами, главные из которых, по-видимому, следующие: значительно отличающаяся от теоретической для данных соединений плотность порошков, существование на границах зерен порошка двойного электрического слоя и образование на поверхности зерен окисной пленки. Указанные факторы вносят существенную погрешность в результаты измерений и не позволяют получить достоверную барическую зависимость электросопротивления испытываемых материалов.

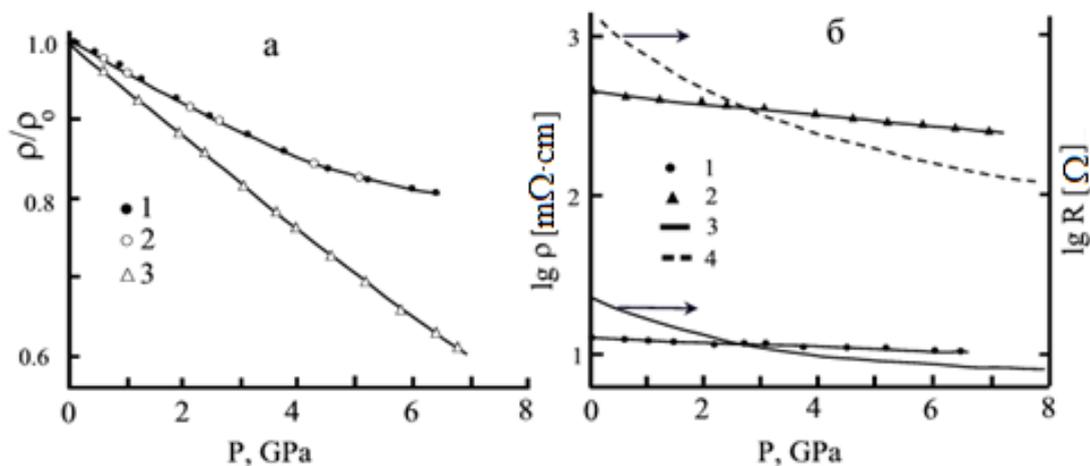


Рис.3.29. Барические зависимости приведенного удельного электросопротивления ρ/ρ_0 , логарифма удельного электросопротивления $\lg \rho$ и логарифма электросопротивления $\lg R$ LaB_6 и SmB_6 [A27]:

а: 1, 2 - монокристалл LaB_6 , прямой и обратный ход по давлению; 3 - монокристалл SmB_6 ; ρ_0 - ρ при $T=300$ К и $P = 0.1$ МПа; среда, передающая давление: метанол-этанол (4:1);

б: 1 - монокристалл LaB_6 ; 2 - монокристалл SmB_6 ; среда - метанол-этанол (4:1); 3 - прессованный порошок LaB_6 ; 4 - прессованный порошок SmB_6 ; среда - хлорид серебра [254].

Рассмотрим теперь зависимости термоэдс монокристаллов LaB_6 и SmB_6 от давления (рис.3.29). Отметим, что подобные измерения впервые были выполнены в [A27]. Термоэдс LaB_6 при нормальных условиях составляет $S \approx -1 \mu\text{V/K}$ и незначительно убывает под давлением (при $P \approx 11 \text{ GPa}$ $S \approx -1.8 \mu\text{V/K}$). Небольшая величина S LaB_6 , а также ее слабая зависимость от давления позволяют прийти к заключению, что уровень химпотенциала μ в этом соединении пересекает только одну зону с низкой плотностью состояний, причем степень заполнения последней электронами проводимости менее половины ее ширины. Полученные экспериментальные данные и вытекающий из них вывод об особенностях структуры электронного спектра гексаборида лантана и области и находятся в полном согласии с результатами расчета зонной структуры и положения уровня Ферми в LaB_6 , представленного в [255]. Термоэдс SmB_6 при атмосферном давлении и комнатной температуре имеет величину $\approx +10 \mu\text{V/K}$. Под действием давления она возрастает и при $P=11 \text{ GPa}$ составляет $\approx +32 \mu\text{V/K}$. Подобное изменение S при всестороннем сжатии экспериментально ранее наблюдалось в TmSe , SmS и SmSe [181,A17,A19] (рис.3.29).

Удельное электросопротивление и термоэдс монокристаллов SmB_6 имеют на верхней границе исследованного диапазона давления ($P = 11 \text{ GPa}$) аномально высокие значения, не характерные для обычных материалов. Отсюда можно прийти к заключению, что ПВ ионов Sm в этом соединении сохраняет устойчивость, по крайней мере, до 11 GPa . Барическая производная термоэдс $\partial S/\partial P$ SmB_6 монотонно убывает с ростом P , и в области давлений $\approx 11 \text{ GPa}$ ее значения приближаются к нулю, таким образом, $S(P)$ подходит к максимуму. По аналогии с поведением $S(P)$ SmS и SmSe в фазах с ПВ можно предположить, что при более высоких давлениях ($P > 11 \text{ GPa}$) барическая зависимость S SmB_6 пройдет через максимум, а затем начнет убывать с ростом P . Принимая, однако, во внимание, что сжимаемость монокристаллов SmB_6 значительно ниже, чем у высокобарических ПВ-фаз SmS и SmSe [256,86], можно ожидать, что $S(P)$ SmB_6 достигнет максимума в области P , значительно

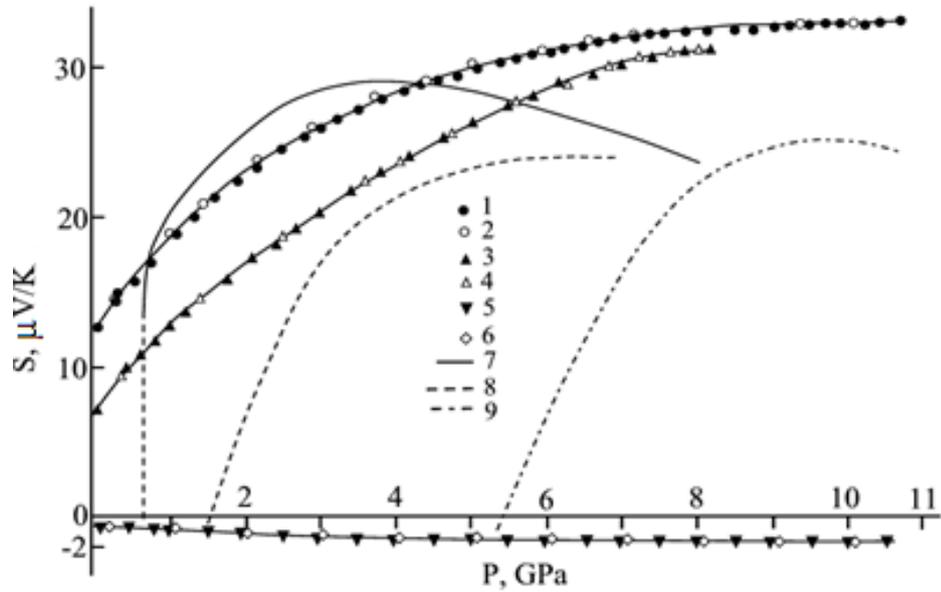


Рис.3.30. Барические зависимости термоэдс SmB_6 , LaB_6 , SmS , SmSe и TmSe
 1, 2 - монокристалл SmB_6 ; среда, передающая давление, - пирофиллит; 3, 4 -
 монокристалл SmB_6 ; среда, передающая давление, - метанол-этанол (4:1); 5, 6
 - монокристалл LaB_6 , среда, передающая давление, - пирофиллит; 1, 3, 5 -
 подъем давления; 2, 4, 6 - сброс давления; 7 - SmS [A22]; 8 - TmSe [180];
 9 - SmSe [A17].

превышающих 11 GPa, и что для перехода SmB_6 в фазу с целочисленной валентностью Sm (3+) необходимы давления, превосходящие 20 GPa.

Опубликованные в последнее время данные дают основание полагать что давление перехода ионов самария в гексабориде в устойчивое трехвалентное состояние составляет $\approx 20\div 22$ GPa [261,262].

3.3. Выводы главы III

1. Исследованы температурные зависимости электросопротивления монокристаллов SmS (без «золотой фазы» на поверхностях) в интервале $1.5\div 300$ K при двух значениях давления: $P=0.1$ МПа и 0.3 GPa. Уточнены структура примесных донорных уровней и характер процессов электропереноса в SmS в низкотемпературной области. Показано, что температурная зависимость энергии активации примесных донорных центров носит немонотонный характер при $P=0.1$ МПа. Под давлением $P=0.3$ GPa максимум энергии активации составляет $E_a \approx 10$ meV. В области низких температурах ($1.5\div 10$ K) превалирует прыжковый характер проводимости.

2. Расчет барической зависимости концентрации электронов проводимости для трех различных моделей строения зоны проводимости SmS позволяет сделать заключение об s-характере строения его дна зоны проводимости и влиянии на процессы переноса под давлением при $T=300$ K вышележащей $5d_{2g}$ -подзоны.

3. Проведено исследование барических зависимостей ρ и S монокристаллов LaS, SmS, SmSe и SmTe до 12 GPa. Установлено, что под давлением в SmSe и SmTe происходят последовательно два фазовых перехода – в «металлическое» состояние (по знаку ТКС) и в СПВ ионов Sm. Особенности на барических зависимостях логарифмов электросопротивления SmSe и SmTe позволяют предположить, что дно зоны проводимости указанных соединений образовано волновыми функциями s-типа. Впервые в результате измерения электросопротивления под давлением при 12 GPa был зафиксирован открытый

ранее рентгеноструктурным методом структурный фазовый переход (NaCl-CsCl) с сохранением СПВ катионов.

4. Получены и исследованы барические зависимости электропроводности и термоэдс монокристаллов LaB_6 , EuB_6 , YbB_6 и SmB_6 . Показано, что монокристаллы EuB_6 и YbB_6 испытывают фазовые переходы в СПВ РЗЭ под давлением $P \geq 8$ GPa. Показано, что барические зависимости относительного изменения удельного объема не могут служить при этом надежным критерием переходов РЗЭ в СПВ под давлением.

5. СПВ в монокристаллах SmB_6 сохраняет устойчивость как минимум до 11 GPa.

6. СПВ в Yb возникает под давлением ≈ 4 GPa ($T=300\text{K}$) и сохраняет устойчивость как минимум до 11 GPa. Линейная экстраполяция в область высоких давлений дает величину давления фазового перехода Yb из СПВ в трехвалентное состояние ≈ 35 GPa.

7. Монокристаллы YbS и EuO испытывают под давлением фазовый переход в «металлическое» (по знаку $\partial\rho/\partial T$) состояние при давлениях $8 \div 9$ и 10 GPa, соответственно.

ГЛАВА IV

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В МОНОХАЛЬКОГЕНИДАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ВИСМУТИДЕ ЛАНТАНА ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**4.1. Исследование барических зависимостей термоэдс и электросопротивления монокристаллов самария до 35 GPa**

На основании анализа барических зависимостей удельного электросопротивления ρ и термоэдс S SmX установлено, что СПВ катионов указанных соединений существует в очень широком диапазоне давлений (по крайней мере до 12 GPa) [A16]. Согласно оценкам, полученной в [A17, A22] СПВ в SmS и SmSe сохраняет устойчивость вплоть до давлений $P \approx 20$ GPa. Аналогичная оценка для SmTe не проводилась, поскольку при всестороннем сжатии $P = 11.6$ GPa SmTe претерпевает скачкообразный структурный фазовый переход (СФП) типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ (из ГЦК- в ОЦК-фазу) [A18], а диапазон достижимых давлений в эксперименте не превышал 12 GPa. Экспериментальные данные по изучению процессов электропереноса в SmTe под давлением [A18], а также результаты расчета электронного спектра указанного соединения в ГЦК- и ОЦК-фазах [242] позволяют прийти к заключению, что после завершения в последнем СФП ионы Sm находятся в СПВ. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей эволюции СПВ ОЦК-фазы SmTe под действием всестороннего сжатия $P \geq 12$ GPa. В работе [A28] была предпринята попытка определить барическую область существования СПВ катионов SmX . С этой целью проводились исследования термоэдс и электросопротивления монокристаллов SmX под давлением до 35 GPa при $T = 300$ K.

Измерения термоэдс и электросопротивления SmX проводились в двух режимах: в первом - при фиксированных значениях P одновременно измерялись S и R , во втором - регистрировались зависимости электрического сигнала, пропорционального величине S или R , от давления (усилия прессы). В последнем случае полученные зависимости показывают качественный вид

кривых $S(P)$ и $R(P)$ и позволяют наблюдать аномалии барических зависимостей термоэдс и электросопротивления. Зависимости термоэдс и электросопротивления SmX от давления всестороннего сжатия представлены на рис. 4.1÷4.4. Проведем анализ полученных результатов отдельно для каждого из исследованных соединений.

4.1.1. Термоэдс и электросопротивление моносulfида самария

Зависимость термоэдс SmS от давления в диапазоне P до 12 GPa совпадает с известной [A22] (рис.4.1 а). В интервале давлений 10÷20 GPa термоэдс SmS уменьшается с ростом давления, одновременно убывает по абсолютной величине и барический коэффициент термоэдс ($\partial S/\partial P$). В диапазоне $30 \leq P \leq 35$ GPa зависимость $S(P)$ выполаживается, $\partial S/\partial P \approx 0$; термоэдс при этом имеет значение $S \approx +10 \mu V/K$.

Электросопротивление SmS после завершения в последнем изоструктурного фазового перехода при $P \approx 0.65$ GPa [14] продолжает довольно сильно убывать под давлением вплоть до ≈ 12 GPa (рис. 4.3 а, б). В барическом интервале 12÷35 GPa R слабо зависит от P . Принимая во внимание уменьшение геометрических размеров образцов при всестороннем сжатии, можно утверждать, что ρ SmS в указанной области P практически не зависит от давления.

4.1.2. Термоэдс и электросопротивление моноселенида самария

Барическая зависимость термоэдс $SmSe$ при $P \leq 12$ GPa качественно повторяет полученную в [A17] (рис.4.1, б; 4.2, а). В согласии с результатами работы [A17] под давлением $P \approx 10$ GPa $\partial S/\partial P$ $SmSe$ меняет знак и термоэдс S начинает убывать с ростом P . В барическом интервале 20÷22 GPa термоэдс незначительно возрастает под давлением и при $P \approx 22$ GPa принимает значение $S \approx +15 \mu V/K$. Дальнейшее увеличение P до 35 GPa не приводит к изменению величины $SmSe$.

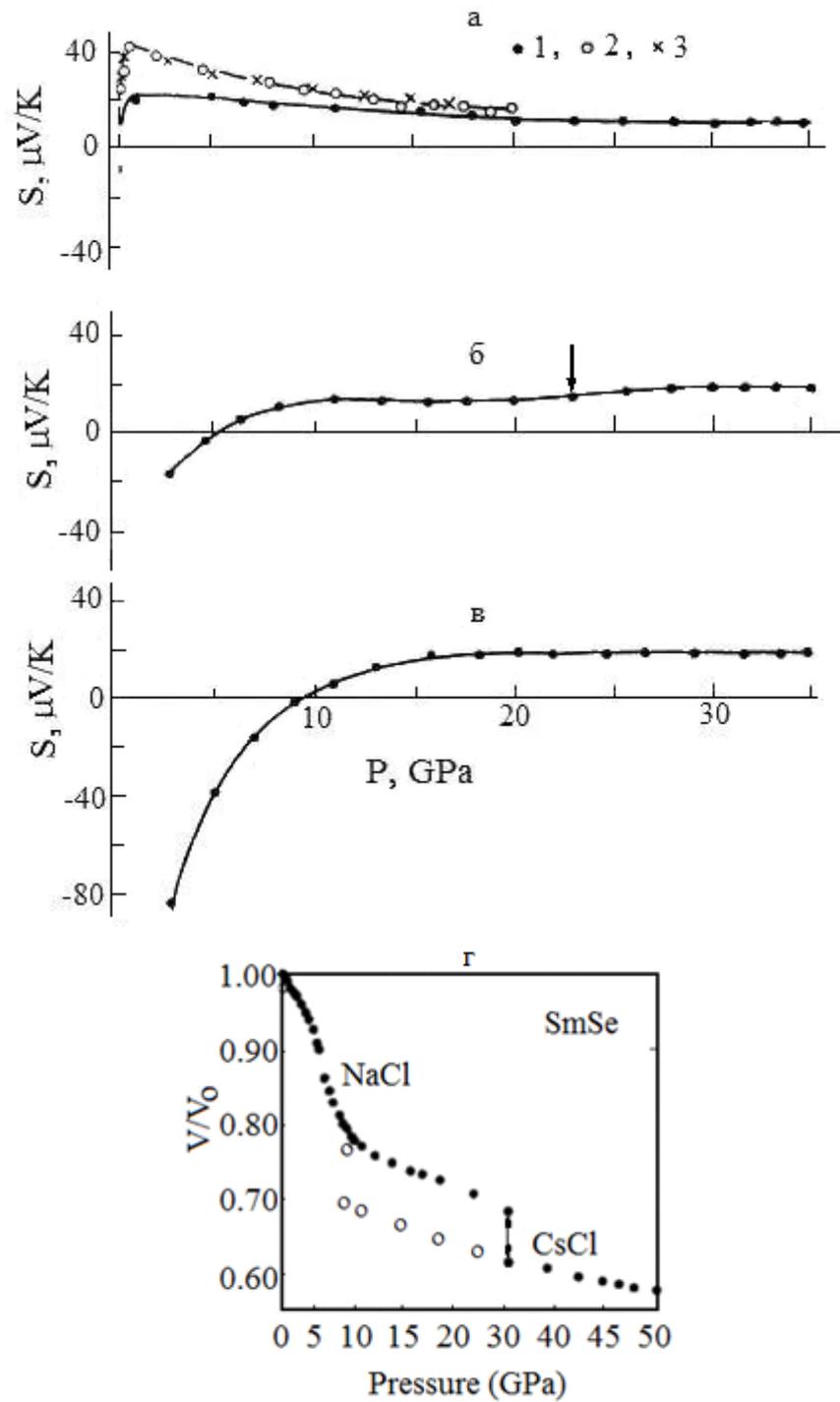


Рис.4.1. Барические зависимости термоэдс монокалькогенидов самария и относительного изменения объема образца SmSe [A28]
 – а – SmS ; б – SmSe ; в – SmTe ; 1÷3 – номера образцов; г – данные [61];
 – стрелкой показано давление структурного фазового перехода NaCl - CsCl .

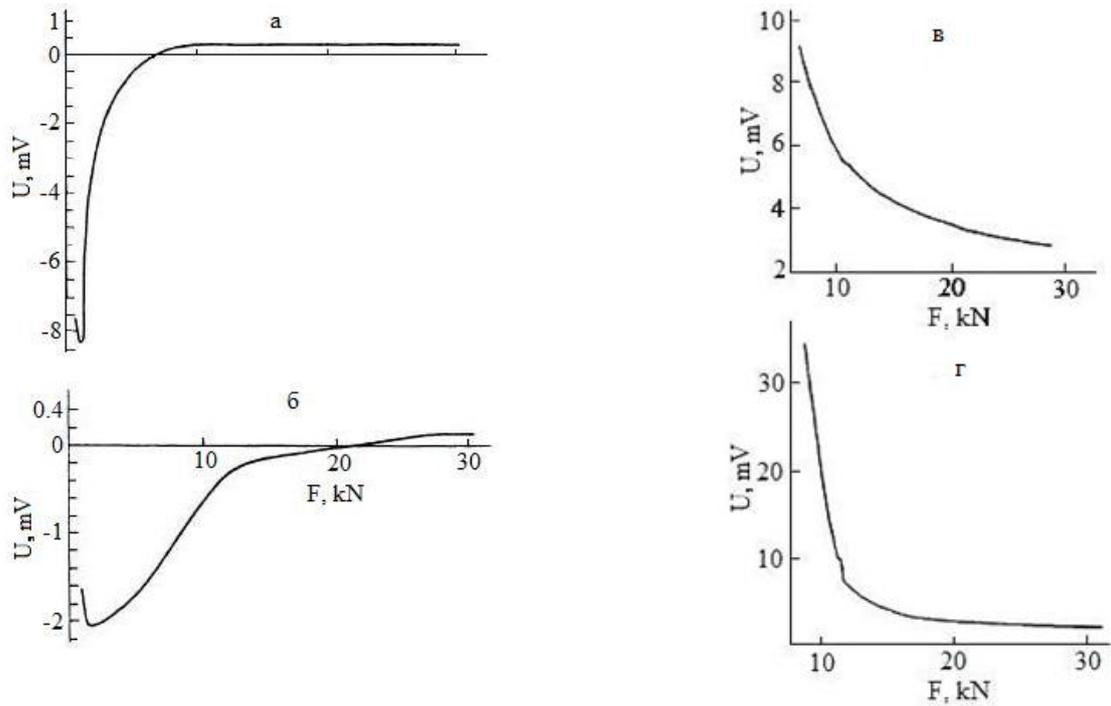


Рис.4.2. Зависимости термоэлектрического и электрического сигналов образцов SmSe (а,в) и SmTe (б,г) от усилия, развиваемого прессом [A28] - диаметр рабочих площадок пуансонов 0.6 mm; максимальное усилие пресса соответствует давлению $P \approx 35$ GPa.

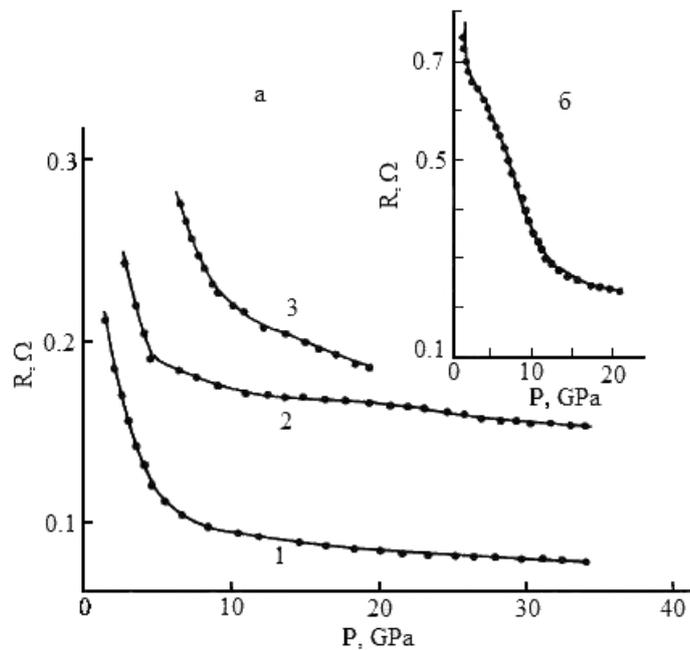


Рис. 4.3. Барические зависимости электросопротивления монокалькогенидов самария [A28]

а: 1 – SmS, образец №1; 2 – SmSe; 3 – SmTe; б – SmS, образец №2.

Электросопротивление SmSe в СПВ ($P > 3.4$ GPa [A17]) заметно уменьшается при всестороннем сжатии до 12 GPa (рис.4.2 а; 4.3 а). При $P \approx 11$ GPa на зависимости $R(P)$, снятой в режиме непрерывного изменения давления (рис. 4.2 в), наблюдается излом. Аналогичная особенность в поведении $R(P)$ отмечается также в области $P \approx 22$ GPa, где наблюдается рост $S(P)$. В виду отсутствия на момент опубликования указанных результатов достоверных данных о наличии в SmSe структурного фазового перехода типа NaCl \rightarrow CsCl (B1 \rightarrow B2) под давлением ≈ 25 GPa [61] в работе [A28] пришлось ограничиться тем замечанием, что, по-видимому, указанные аномалии в зависимостях $R(P)$ и $S(P)$ связаны с особенностями структуры электронного спектра SmSe, а не с фазовыми переходами в нем. Авторы [16] не смогли обнаружить рентгеновскими методами структурное фазовое превращение в SmSe в области давлений 20÷25 GPa.

В барическом интервале 12÷22 GPa электросопротивление SmSe слабо зависит от давления, а при $P \approx 22$ GPa испытывает, как указывалось выше, небольшой излом и далее убывает с ростом P до 35 GPa с тем же барическим коэффициентом электросопротивления $\partial R/\partial P$, что и $R(P)$ SmS.

4.1.3. Термоэдс и электросопротивление монотеллурида самария

В диапазоне давлений до 12 GPa барические зависимости S и R SmTe в общих чертах воспроизводят результаты работы [A18] (рис.4.1 в; 4.2 б). В точке СФП термоэдс практически не претерпевает скачкообразного изменения - зависимость $S(P)$ CsCl-фазы SmTe является плавным продолжением $S(P)$ NaCl-фазы. Под действием всестороннего сжатия $P \approx 10$ GPa $S(P)$ переходит в область положительных значений и продолжает возрастать вплоть до ≈ 20 GPa. При $P \geq 20$ GPa термоэдс достигает величины $S \approx +15$ μ V/K и далее фактически не меняется с ростом давления до 35 GPa.

Электросопротивление монотеллурида самария в СПВ ($P > 5.2$ GPa [A18]) довольно быстро убывает под давлением и при $P \approx 10\div 12$ GPa резко

падает (рис.4.2 г; 4.3 а) вследствие фазового перехода SmTe в CsCl-структуру. Скачкообразное уменьшение R отчетливо наблюдается на зависимости $R(P)$, полученной в режиме непрерывного изменения давления (рис. 4.3 б). Величина $R(P)$ SmTe в фазе типа CsCl продолжает заметно уменьшаться при всестороннем сжатии до ≈ 20 GPa. При более высоких давлениях ($30 \leq P \leq 35$ GPa) электросопротивление практически не зависит от P .

В результате проведенных исследований обнаружена общая характерная особенность в поведении S и R SmX под действием всестороннего сжатия: в барическом диапазоне $P \approx 30 \div 35$ GPa зависимости $S(P)$ и $R(P)$ выполаживаются. Этот экспериментальный факт может служить указанием на то, что под давлением $P \approx 30$ GPa в SmX завершается переход катионов из СПВ в состояние с постоянной (целочисленной) валентностью; при $P > 30$ GPa ионы Sm находятся в трехвалентном состоянии и SmX и, в силу этого, должны быть аналогами одновалентных металлов. Обоснуем сказанное посредством следующих рассуждений. Структура электронных энергетических спектров SmX в СПВ характеризуется, в первую очередь, тем, что в зоне проводимости, образованной $5d(6s)$ -состояниями катионов согласно [48], на уровне химического потенциала μ расположен узкий пик гигантской плотности состояний (f-резонанс), возникающий в спектре вследствие квантовых флуктуации между разными электронными конфигурациями ионов Sm - $4f^6(Sm^{2+})$ и $4f^5+5d(6s)$ [85]. Под действием стороннего сжатия происходит эффективное движение пика плотности состояний относительно уровня химического потенциала μ вверх по шкале энергий и, как следствие, увеличение средней валентности ν ($2+ < \nu < 3+$) ионов Sm [85]. В результате указанного процесса происходит изменение плотности состояний $g(E)$ (E - энергия, отсчитываемая от дна зоны проводимости) на уровне μ . Поскольку в соединениях с ПВ (в частности, SmX) $S \sim \partial \{ \ln[g_f(E)] \} / \partial P|_{E=\mu}$, $\rho \sim g_f^{-2}(E)|_{E=\mu}$, где $g_f(E)$ - плотность состояний в f-резонансе (см.[263]). Изменение $g_f(E)|_{E=\mu}$, а,

следовательно, и ν под давлением находит свое отражение в поведении $S(P)$ и $R(P)$.

Переход катионов SmX в устойчивое трехвалентное состояние произойдет в тот момент, когда под действием всестороннего сжатия P_0 локализованные $4f^6$ -состояния поднимутся по энергии выше уровня химпотенциала и полностью опустошатся. В процессе перестройки спектра электроны из этих состояний перейдут в $5d(6s)$ -зону проводимости. Отсюда следует, что в результате перехода $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ под давлением SmX должны обратиться в своеобразные аналоги монохалькогенидов трехвалентных редкоземельных элементов ($\text{Ln}^{3+}\text{X} = \text{LaS}, \text{NdS}, \text{PrSe}$ и т. д. [1]). В [A19] на примере LaS показано, что термоэдс S (следовательно, и ρ) таких халькогенидов чрезвычайно слабо зависит от давления. По аналогии с поведением барической зависимости термоэдс LaS можно предположить, что SmX в довольно широкой области $P > P_0$ будут иметь S и $\rho \approx \text{const}(P)$. Экспериментальные данные настоящей работы (рис.4.1÷4.4) подтверждают это предположение и позволяют оценить величину давления перехода катионов SmX в устойчивое трехвалентное состояние – $P_0 \geq 30$ GPa.

Для моносульфида и монотеллурида самария подтверждением сказанному могут служить данные работ [264-266], в которых методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и абсорбционной L_{III} -спектроскопии исследовалось валентное состояние катионов Sm под давлением и было показано, что при всестороннем сжатии выше 30 GPa, последние находятся в состоянии $3+$ (см.рис.4.4, 4.5).

В заключение отметим, что относительно высокие положительные значения термоэдс Sm^{3+}X ($S \approx +10 \div 15 \mu\text{V/K}$) обусловлены особенностями структуры их зон проводимости - наличием перекрытия на уровне μ двух подзон ($5d$ - и $6s$ -) с резко различающейся энергетической шириной и плотностью состояний. Термоэдс двухзонного металла, в котором носителями заряда являются s - и d -электроны, $S \sim \partial\{\ln[g_d(E)]\}/\partial P|_{E=\mu}$, где $g_d(E)$ - плотность состояний в d -подзоне [263]. Можно показать [41], что в случае

менее чем наполовину заполненной «тяжелой» d-подзоны $S > 0$, причем величина последней может примерно на порядок превосходить S нормальных металлов.

Согласно [77,79,80] в основном состоянии f-резонанс СПВ-фазы «прорезан» узкой гибридационной щелью (или псевдощелью) $G \sim 10 \text{ meV}$. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и в СПВ-фазах SmSe и SmTe [76]. При $T > 100 \text{ K}$ гибридационная щель не оказывает влияния на процессы электропереноса в SmX [76,79].

4.2. Исследование барических зависимостей термоэдс и электросопротивления моносульфида иттербия до 20 GPa

Моносульфид иттербия наравне с монохалькогенидами других двухвалентных редкоземельных металлов (MeX , где $\text{Me} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ и Tm в случае TmTe ; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ и O в случае EuO) претерпевает под действием всестороннего сжатия изоструктурное фазовое превращение типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaCl}$ [150]. По мнению авторов, изоструктурный фазовый переход в YbS , начинающийся при давлении $P \approx 15 \text{ GPa}$, простирается на область P до 20 GPa и обусловлен постепенным переходом ионов Yb из двух- в трехвалентное состояние. Однако, согласно данным исследований L_{III} -абсорбционных рентгеновских спектров YbS , под давлением до 34 GPa [151] в указанном соединении уже при $P \approx 9 \text{ GPa}$ происходит переход катионов в состояние переменной валентности (СПВ), причем последнее сохраняет устойчивость и в области P , превышающей 34 GPa. Сопоставительный анализ экспериментальных данных по изучению влияния давления на кристаллическую структуру и электрические свойства LnX [150,151, A12] позволяет выдвинуть предположение, что под давлением в YbS происходят последовательно два фазовых перехода: первый - в металлическое состояние с незначительным взаимодействием 4f- и 5d_{2g}-электронных состояний, то есть, в начальное состояние ПВ ионов Yb , и второй - изоструктурный фазовый переход с полным переходом катионов в СПВ. Следует, по-видимому, ожидать, что

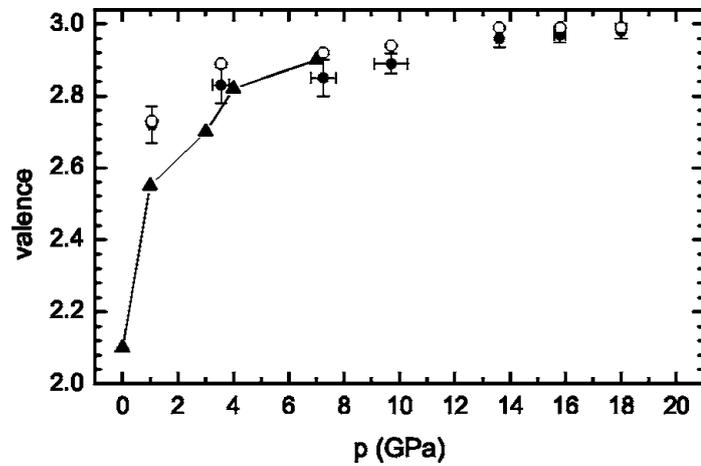


Рис. 4.4. Валентность Sm в SmS как функция прилагаемого давления

- данные получены из анализа RXES спектров [266]
- сплошные треугольники - данные, полученные при всестороннем сжатии до 7.2 GPa [267].

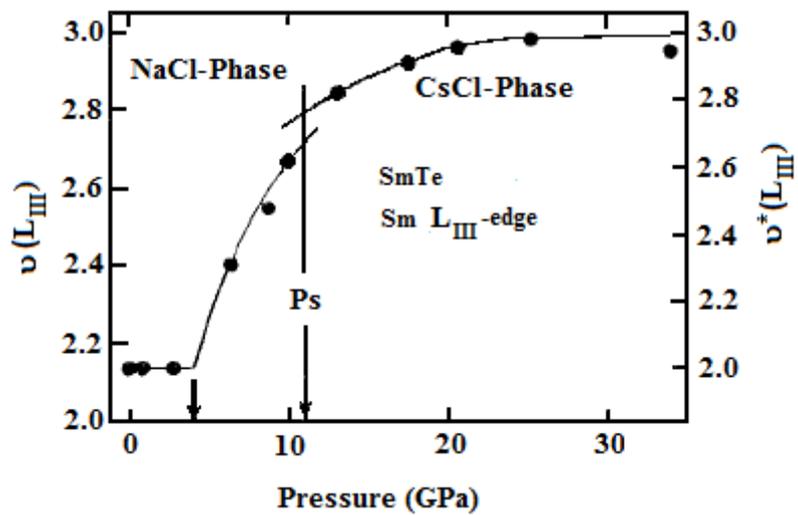


Рис.4.5. Валентность Sm в SmTe как функция прилагаемого давления [264].

второй фазовый переход в YbS будет сопровождаться резкими изменениями его электрических свойств, подобно тому как это происходит в EuO [244,249].

С целью проверки этого предположения в [A25] были проведены исследования барических зависимостей электросопротивления (R) и термоэдс (S) монокристаллов YbS в диапазоне P до 20 GPa.

Измерения R и S YbS выполнялись в камерах высокого давления с пуансонами из синтетических алмазов с диаметром рабочих площадок 0.8 mm [228]. Изменение давления проводили как ступенчато, так и непрерывно, а его величину определяли из градуировочных графиков, построенных для каждой камеры по фазовым переходам в реперных веществах (аналогично [A28]). В экспериментах с непрерывным изменением давления проводилась запись зависимости логарифма сопротивления или величины термосилы испытуемого образца в зависимости от усилия пресса, которое измерялось тензодатчиками.

Обратим внимание на то обстоятельство, что режим непрерывной регистрации сигнала с образца предпочтительней при изучении фазовых превращений в компримируемых материалах, поскольку в этом случае полученные зависимости показывают качественный вид кривых $R(P)$ и $S(P)$ и позволяют фиксировать аномалии электрических характеристик в момент фазовых переходов.

Типичные зависимости $R(P)$ и $S(P)$ для двух образцов YbS с различными удельными электросопротивлениями ρ при нормальных условиях ($\rho \approx 10^6$ и $\approx 3 \cdot 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно для образца № 1 и № 2) представлены на рисунке 4.6.

Барическая зависимость электросопротивления образца №1 в диапазоне давлений до 9 GPa качественно повторяет полученную в [A12]. При $P=12 \pm 1$ GPa на кривой $R(P)$ обнаруживается особенность в виде «ступеньки», которая более отчетливо видна на вставке рисунка 4.6 а, где в увеличенном масштабе воспроизведен фрагмент зависимости $R(P)$ YbS в барической области аномального поведения R . Указанная особенность проявляется также на

зависимости $R(P)$ образца № 2. Далее с ростом P до 20 GPa R обоих образцов незначительно убывает под давлением. Измерения $S(P)$ YbS оказались возможными при снижении R образцов на 2÷3 порядка, то есть при $P > 6$ GPa. Знак термоэдс в этой барической области соответствует электронному типу проводимости. Под давлением S YbS убывает по абсолютной величине, а при $P=12\pm 1$ GPa на зависимостях $S(P)$, полученных как в режиме непрерывного набора давления, так и ступенчатого, зафиксированы особенности в виде изломов. При более высоких давлениях S почти не меняется под действием всестороннего сжатия, стабилизируясь на уровне $S \approx -50$ $\mu\text{V/K}$. Следует отметить, что столь высокое значение $|S|$ не характерно для обычных металлов и косвенно свидетельствует о сохранении СПВ в YbS по крайней мере до $P = 20$ GPa.

Аномалии барических зависимостей R и S YbS сопровождают, очевидно, изоструктурный фазовый переход, обнаруженный в этом соединении по изменению параметра решетки под давлением при $P \geq 15$ GPa [150]. В [A12] отмечалось, что данные работы [150] по ряду причин методического характера не могут претендовать на высокую точность и, следовательно, есть все основания полагать, что изоструктурный фазовый переход в YbS происходит при существенно меньшем давлении, а именно при $P = 12\pm 1$ GPa.

В результате проведенных в [A12] и настоящей работе экспериментов можно считать установленным, что YbS испытывает под давлением последовательно два фазовых перехода: в металлическое состояние с незначительным СПВ катионов при $P \approx 9$ GPa и изоструктурный переход (поскольку рентгенофазовый анализ не обнаруживает под давлением иной фазы, кроме исходной – B1 [150,151]) с полным переходом катионов в СПВ при $P \approx 12$ GPa.

В заключение хотелось бы обратить внимание на полное подобие в поведении коэффициентов электропереноса R и S EuO [A23,A24] и YbS [A12]

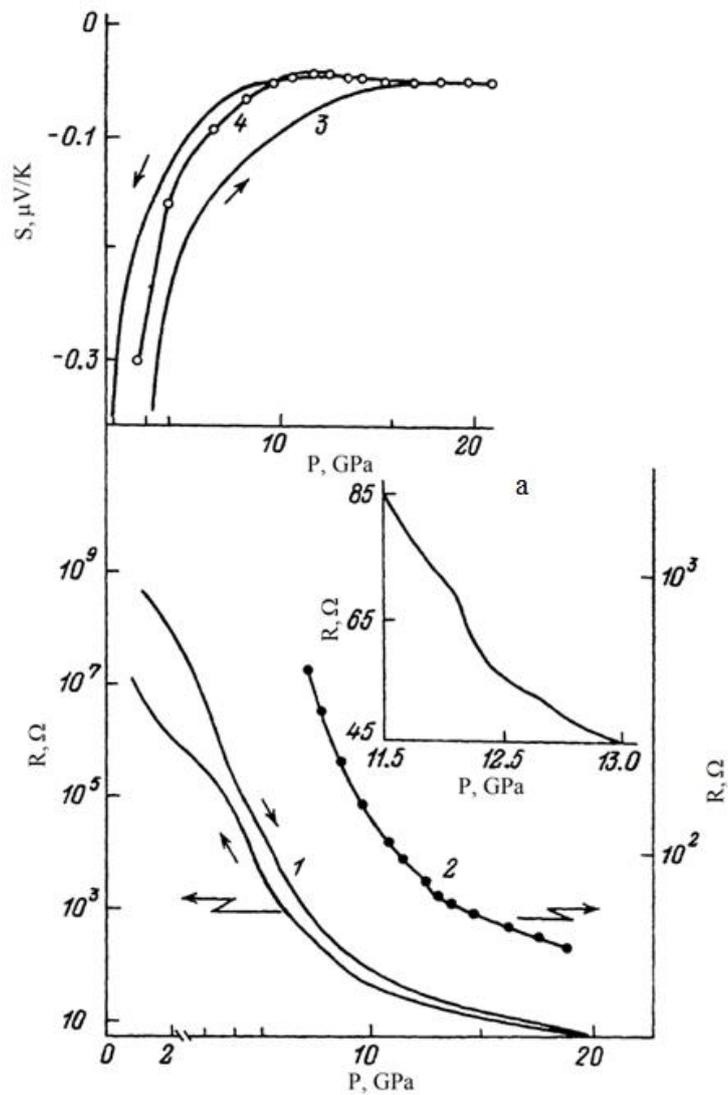


Рис.4.6. Барические зависимости термоэдс (S) и электросопротивления (R) YbS [A25]

1 - зависимость $R(P)$, полученная в режиме непрерывного изменения давления; образец №1; 2 - зависимость $R(P)$, полученная в режиме ступенчатого изменения давления; образец №2; 3 - зависимость $S(P)$, полученная в режиме непрерывного изменения давления; образец №1; 4 - зависимость $S(P)$, полученная в режиме ступенчатого изменения давления; образец № 2;
 а - фрагмент зависимости $R(P)$ образца №1.

под давлением в барической области, соответствующей собственной проводимости ($P > 6 \text{ GPa}$), что, по-видимому, это связано с сильной локализацией f-электронов наполовину и полностью заполненных 4f-оболочек ионов Eu и Yb.

4.3. Исследование зависимостей термоэдс монохалькогенидов лантана от давления всестороннего сжатия до 22 GPa

Исследование области устойчивости состояния переменной валентности в редкоземельных элементах и их соединениях [85] при высоких давлениях методом термоэдс предполагает сравнение характеристик барических зависимостей последней у испытуемого вещества и материалов родственной группы (реперов), имеющих целочисленную валентность. Так, при изучении методом термоэдс области устойчивости состояния переменной валентности ионов металлического иттербия, возникающего при давлениях, превышающих 4 GPa, в качестве реперов использовались редкоземельные металлы празеодим, тулий и лютеций [A11], валентность ионов которых равна 3+. В ходе аналогичных экспериментов с «золотой фазой» моносulfида самария в качестве реперного вещества использовался моносulfид лантана [A19], валентность La в котором также равна 3+. Расширение класса исследуемых методом термоэдс объектов, содержащих редкоземельные элементы, находящиеся в состоянии переменной валентности или испытывающие фазовые переходы в указанное состояние под действием внешних факторов, требует, как поиска новых реперных материалов, так и уточнение областей применимости уже известных. С этой целью было проведено изучение барических зависимостей термоэдс монокристаллов монохалькогенидов лантана (LnS, LaSe и LnTe) до 22 GPa [A29].

Монохалькогениды лантана были получены методом направленной кристаллизации из расплава [2]. Постоянные решетки и области когерентного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллов LaX составляли: $a_{\text{LaS}} =$

5.861(1) Å, $L_{LaS} \approx 2000$ Å; $a_{LaSe} = 6.063(3)$ Å, $L_{LaSe} \approx 1600$ Å; $a_{LaTe} = 6.445(5)$ Å, $L_{LaTe} \approx 1500$ Å.

Барические зависимости термоэдс LaS в области гидростатических давлений до 8 GPa и квазигидростатических до 12 GPa были получены ранее в [A22] и представлены в главе III. Графики зависимости термоэдс сульфида, селенида и теллурида лантана от давления приведены на рис.4.7.

При всестороннем сжатии до 22 GPa термоэдс LaS имеет величину $\approx +3,3$ $\mu\text{V/K}$ и практически не меняется под давлением. Согласно [162] фазовый переход B1 \rightarrow B2 происходит в LaS только в области $\approx 27 \div 28$ GPa.

Поведение $S(P)$ LaSe несколько отличается от такового для LaS. Во-первых, наблюдается немонотонное поведение термоэдс с ростом давления: с минимумом на уровне $1.0 \div 1.2$ GPa и максимумом при ≈ 12 GPa, во-вторых, при давлениях, превышающих 12 GPa, S LaSe начинает монотонно уменьшаться. Фазовый переход B1 \rightarrow B2, ожидаемый при $P \approx 19$ GPa [162], методом термоэдс не наблюдался. Величина S во всем исследованном барическом диапазоне $P < 20$ GPa не превышает $+4$ $\mu\text{V/K}$.

Термоэдс монотеллурида лантана при нормальных условиях составляет $\approx +1 \div 2$ $\mu\text{V/K}$ [1] (в нашем случае $\approx +1$ $\mu\text{V/K}$). Под действием всестороннего сжатия наблюдается рост $S(P)$ до максимального значения $\approx +2.2 \div 2.5$ $\mu\text{V/K}$ при $6 \div 7$ GPa в зависимости от индивидуальных характеристик образца и далее термоэдс с ростом давления начинает убывать. При $P \approx 9.5 \div 11$ GPa на кривых $S(P)$ обнаруживаются минимумы, которые можно связать с проходящим в LaTe структурным фазовым переходом B1 \rightarrow B2 [162]. 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 экспериментальных данных можно прийти к заключению, что монохалькогениды лантана представляют собой типичные

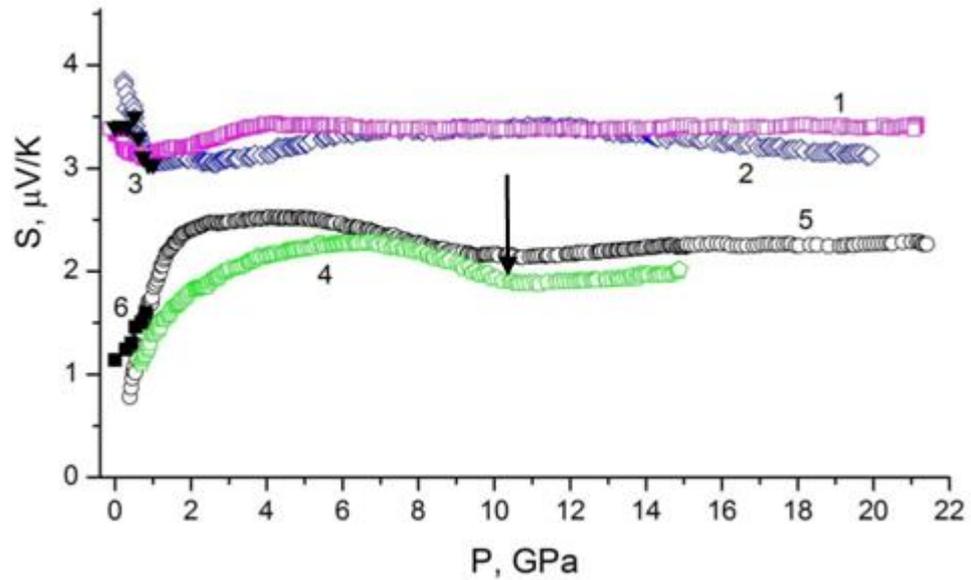


Рис.4.7. Барические зависимости термоэдс монокристаллов LaS, LaSe и LaTe [A29]

1 – LaS; 2 – LaSe; 3 – LaSe в условиях гидростатического сжатия; 4 – LaTe образец №1; 5 – LaTe образец №2; 6 – LaTe в условиях гидростатического сжатия

– стрелкой показано давление структурного фазового перехода в LaTe [162].

металлы во всем исследованном диапазоне давлений и могут быть использованы как материалы-реперы.

4.4. Исследование барических зависимостей термоэдс и электросопротивления монохалькогенидов тулия до 24 GPa

Монохалькогениды тулия (TmX , где $X = S, Se, Te$) представляют собой одну из групп модельных объектов, на которых изучают взаимодействие электронов внешних и внутренних оболочек редкоземельных элементов. По мере увеличения атомного номера халькогена в указанных материалах происходит последовательный переход от металлической системы (TmS) с валентностью тулия равной $v = 3+$ к веществу с переменной валентностью ($TmSe$) $v \approx 2.75+$ и далее к полупроводнику ($TmTe$) с валентностью Tm , строго равной $2+$ [87]. При пониженных температурах TmS проявляет свойства металлической концентрированной Кондо-системы [99]. Кристаллическая структура TmX имеет тип NaCl с параметрами решетки $a \approx 5.405 \div 5.420 \text{ \AA}$, $5.690 \div 5.710 \text{ \AA}$ и $6.340 \div 6.358 \text{ \AA}$ соответственно для S, Se и Te [87,99,100].

Соединения TmX можно рассматривать как своеобразные аналоги монохалькогенидов самария SmX , находящихся под действием всестороннего давления, источником которого является лантаноидное сжатие элементов. Существующие экспериментальные данные не противоречат этой гипотезе: температурная зависимость удельного электросопротивления TmS подобна таковой, характерной для сжатого давлением $P \approx 2.0 \text{ GPa}$ SmS [77,104], барическая зависимость термоэдс $S(P)$ $TmSe$ совпадает с аналогичной зависимостью $SmSe$ при давлениях, превышающих 2.0 GPa [A17]. Несколько более сложная картина наблюдается в случае $TmTe$: подобно $SmTe$ это соединение испытывает под действием всестороннего сжатия последовательность фазовых переходов: при $P \approx 2.0 \text{ GPa}$ и далее при $P \approx 7 \div 8 \text{ GPa}$ [101,106,109], однако не в структуру типа CsCl, а в тетрагональную структуру. К слову, результаты, полученные в [101,106,109], находятся в противоречии с данными более ранней работы [107], согласно которой $TmTe$

претерпевает фазовый переход под давлением $P \approx 15$ GPa в гексагональную решетку типа анти-NiAs. Вполне вероятно, что вследствие методологических упущений в работе [107] были допущены ошибки как в определении величины давления фазового перехода, так и в определении структуры высокобарической фазы. Тем не менее, все упомянутые выше экспериментальные данные нуждаются в более тщательной проверке. Особый интерес при этом представляет выяснение пределов устойчивости состояния переменной валентности (СПВ) ионов Tm под давлением.

4.4.1. Термоэлектрические свойства монотеллурида тулия под давлением до 20 GPa

В исследовании [A30] была предпринята попытка изучения влияния всестороннего сжатия и фазовых переходов в TmTe в диапазоне давлений до 20 GPa на перестройку электронного спектра соединения методом термоэдс, поскольку последний, как правило, оказывается более чувствительным к возникающим в процессе фазовых преобразований аномалиям плотности электронных энергетических состояний $g(E)$ на уровне химического потенциала, μ , чем спектроскопические методы. Для сравнения в качестве «реперного вещества» использовался моносουλфид тулия TmS. Эксперименты проводились на монокристаллических образцах теллурида и сульфида тулия. Кристаллы были выращены методом направленной кристаллизации из исходных элементов (Tm, S, Se, Te) [2]. Согласно рентгеновским данным, образцы имели следующие постоянные решетки a и характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей L : для TmTe $a = 6.33(1)$ $L \sim 2000$ Å, для TmS $a = 5.41(1)$ и $L \sim 1500$ Å. По данным фазового анализа в исследуемых образцах TmTe были обнаружены следы теллура и его диоксида. Исследования термоэдс проводились при комнатной температуре в камерах высокого давления типа «тороид» и на установках с алмазными наковальнями. Образцы размером $\approx (200 \times 200 \times 250) \mu\text{m}^3$ для «тороида» и $\approx (200 \times 200 \times 30) \mu\text{m}^3$ для аппарата с алмазными наковальнями загружали в контейнер,

изготовленный из литографского камня, который использовался как в качестве прокладки, так и в качестве передающей давление среды. Термоэдс измерялась для нескольких циклов (один цикл соответствует последовательному увеличению, а затем снижению давления) в трех режимах: 1) при фиксированной разности температур и плавном изменении давления; 2) при фиксированном давлении и изменении (как росте, так и снижении) разности температур; 3) при одновременном изменении разности температур и давления. Все три режима дали одинаковые результаты. Погрешность измерения термоэдс составила $\sim 10\%$, определения давления $\sim 10\%$.

Результаты представлены в основном для первых циклов сжатия, так как образующиеся в процессе роста давления дефекты структуры материала влияют на электрофизические свойства полупроводников [268]. На рис. 4.8 а, 4.9 а представлены зависимости электросопротивления R и термоэдс S монокристаллов $TmTe$ от давления всестороннего сжатия, полученные в камерах типа «тороид» в литостатических условиях. Если сравнивать полученные барические зависимости термоэдс с поведением электросопротивления под действием всестороннего сжатия, то можно отметить, что в области фазовых переходов при ≈ 2 GPa, где электросопротивление имеет резкий излом [101], зависимость $S(P)$ также демонстрирует излом, а выше ≈ 6 GPa, где электросопротивление испытывает скачок величины [101], термоэдс меняет знак. Начальный участок зависимости $S(P)$ обусловлен, вероятно, влиянием электронного и дырочного вкладов в проводимость этого полупроводника; в частности, вблизи давления ≈ 1 GPa наблюдается минимум на кривой термоэдс. На рис. 4.8 б и 4.9 б представлены зависимости удельного электросопротивления ρ , энергии активации свободных носителей тока E_a и термоэдс S монокристаллов $TmTe$ от гидростатического давления, полученные в [269] и опубликованные несколько позднее работы [A30].

Обращает на себя внимание сходство представленных на рис.4.8 а, 4.9 а зависимостей с аналогичными для образцов $SmSe$ и $SmTe$ [A16]. Под

давлением $P \approx 2$ GPa на зависимостях $S(P)$ TmTe наблюдаются изломы, соответствующие началу перехода ионов Tm в СПВ [106,108], одновременно закрывается и термическая щель полупроводника [101]. Если сопоставить эти данные с барической зависимостью сжимаемости TmTe [108], то можно заключить, что в диапазоне давлений $2 \div 3$ GPa наблюдается коллапс его кристаллической решетки, а на атомном уровне происходит либо коллективный переход электронов с 4f-уровней в связанные экситонные состояния с конфигурацией $4f^{12}5d^x6s^y$ (электрон локализован вблизи соседнего $4f^{12}$ -иона Tm) согласно «экситонной» модели СПВ, либо гибридизация 4f- и 5d-состояний по «гибридизационной» модели (подробнее см. [85]). Так или иначе, процесс сопровождается резким уменьшением эффективного радиуса катионов, а, следовательно, и постоянной кристаллической решетки. Сопоставление экспериментальных данных по изучению рентгеновских спектров и электросопротивления TmTe под давлением [101,106,108] позволяет заключить, что в точках обращения в нуль термоэдс в образцах происходят фазовые превращения в тетрагональную структуру.¹⁰⁾ Согласно [106], перестройка структуры TmTe в тетрагональную фазу не приводит к переходу ионов Tm в трехвалентное состояние, а значит, возникает вопрос о верхней границе барической устойчивости их СПВ. С целью определения этой границы в аппаратах с алмазными наковальнями были проведены исследования термоэдс TmTe и TmS до давлений $P \approx 20$ GPa. Экспериментальные данные представлены на рис. 4.10, 4.11. Из их анализа следует, что, во-первых, в области давлений 15 GPa на зависимостях $S(P)$ никаких особенностей, которые могли бы свидетельствовать о дополнительных фазовых превращениях в образцах, не наблюдается. Во-вторых, под действием всестороннего сжатия, превышающего 18 GPa, зависимости $S(P)$ образцов

¹⁰⁾ При больших степенях сжатия кристаллическая решетка может стать неустойчивой к однородным сдвиговым деформациям, что может привести к появлению новых структур, симметрия которых оказывается ниже симметрии исходной фазы, при этом точечная группа симметрии новой фазы является подгруппой таковой исходной [270].

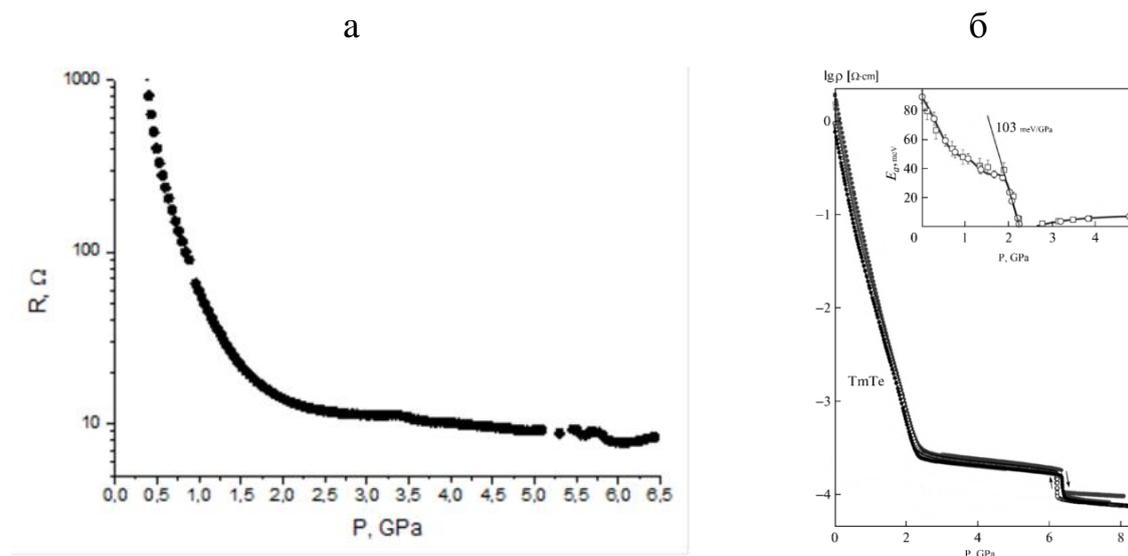


Рис.4.8. Барические зависимости электросопротивления R , логарифма удельного электросопротивления $\lg(\rho)$ и энергии активации E_a TmTe
 а – зависимость $R(P)$ TmTe, полученная в твердофазовой сборке камеры «тороид»; б – зависимости $\lg[\rho(P)]$ и $E_a(P)$ (вставка) от давления гидростатического сжатия [269].

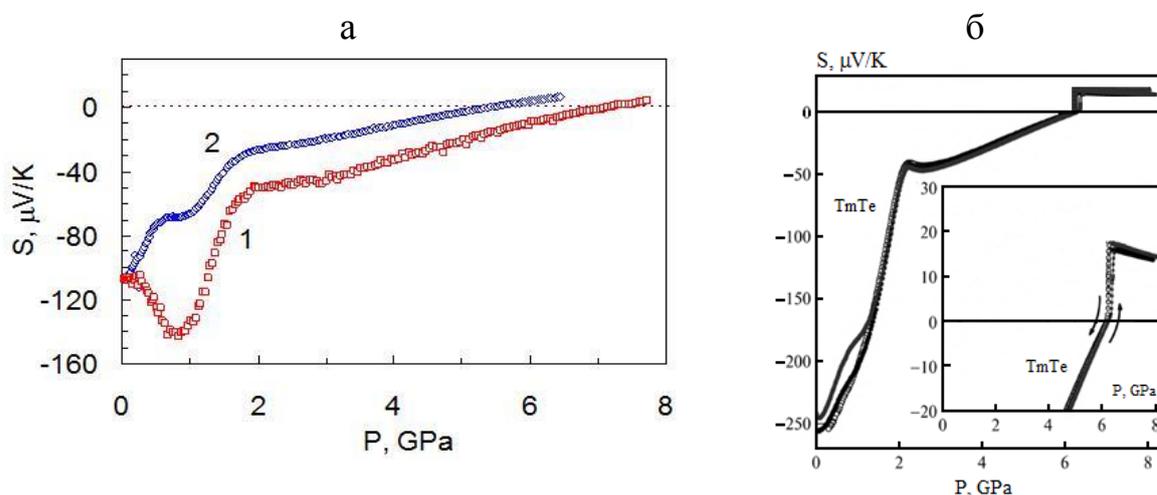


Рис.4.9. Барические зависимости термоэдс TmTe, полученные в камерах «тороид»
 а – 1, 2 – первый и второй циклы сжатия, соответственно; среда – катлинит [A30]; б – измерения $S(P)$, проведенные в условиях гидростатического сжатия [269]; на вставке изображен фрагмент зависимости $S(P)$ в области структурного фазового перехода.

TmS и TmTe выполаживаются, а величины их термоэдс принимают одно и то же значение. На основании указанных фактов можно выдвинуть предположение о полном переходе катионов в трехвалентное состояние при давлениях $P > 18$ GPa. Действительно, в случае сильного вырождения носителей тока для TmTe можно использовать известную формулу для термоэдс [264]:

$$S = - (\pi^2 k^2 T / 3 |e^-|) (3/2 \mu - \partial \ln[g(E)] / \partial E |_{E=\mu}), \quad (4.1)$$

где k - постоянная Больцмана, e^- - заряд электрона, T - абсолютная температура. Второй член в формуле для термоэдс описывает вклад, связанный с рассеянием s -электронов носителями d -зоны. Формула (4.1) качественно удовлетворительно описывает поведение переходных металлов, в том числе редкоземельных, в широком диапазоне температур [271,272]. В частности, она позволяет объяснить знак термоэдс, который для почти пустой d -зоны положителен, а для почти заполненной отрицателен в соответствии с экспериментальными данными. С помощью этого выражения удастся объяснить приблизительно одинаковые положительные значения термоэдс и α -металлов при высоком давлении вследствие примерно одинакового заполнения d -зоны у разных α -металлов при изменении заполнения f -зоны [273]. Тот факт, что значения термоэдс у TmTe и TmS стремятся к одному и тому же пределу при высоком давлении, по-видимому, следует приписать этой же аналогии электронных конфигураций. Снижение абсолютной величины термоэдс под давлением у обоих халькогенидов в области максимальных давлений можно объяснить уширением d -зоны из-за сжатия кристаллической решетки и соответствующего уменьшения логарифмической производной плотности состояний по энергии на уровне химического потенциала. Согласно [274], при сжатии кристаллической решетки относительное уширение d -зоны

$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta(\ln \epsilon)}{\Delta(\ln V)}$, где ΔV - изменение объема кристаллической решетки, $\Delta \epsilon$

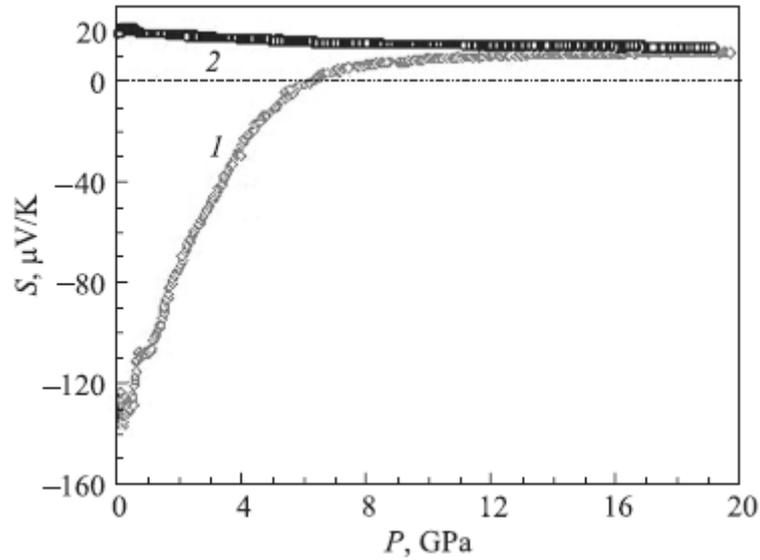


Рис.4.10. Барические зависимости термоэдс монокристаллов TmTe (1) и TmS (2), полученные в аппарате с алмазными наковальнями [А30].

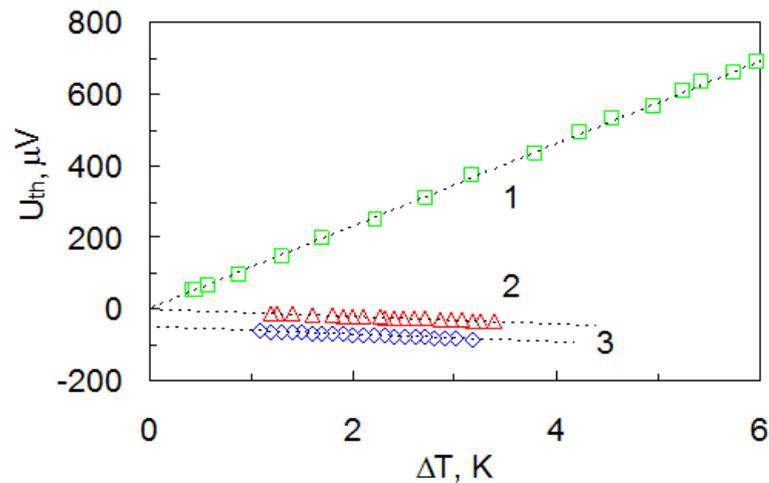


Рис.4.11. Температурные зависимости термоэлектрического напряжения U_{th} . 1, 2 – TmTe при давлениях $P = 0.1$ МПа и 19.6 GPa соответственно; 3 – TmS при $P = 19.1$ GPa [А30]

– величины термоэдс, определенные из данных зависимостей по формуле $S = -U_{th}/\Delta T$, для TmTe приблизительно равны -114.5 и $+10.3$ $\mu\text{V}/\text{K}$ при $P = 0.1$ МПа и 19.6 GPa, соответственно, для TmS – $+10.4$ $\mu\text{V}/\text{K}$ при $P=19.1$ GPa.

- изменение энергетической ширины зоны, в ≈ 2.5 превышает таковое s-зоны. Поэтому из-за сильного уширения d-зоны должна уменьшиться и величина производной по энергии в приведенной выше формуле для термоэдс. Отсюда следует, что и сама величина термоэдс должна уменьшаться с ростом давления. Это позволяет объяснить наблюдаемую аналогию в поведении под давлением термоэдс у соединений TmX и SmX, для которых было установлено асимптотическое приближение примерно к таким же предельным значениям термоэдс у всех халькогенидов при давлениях $\sim 20\div 35$ GPa [A28]. Заполнение f-зоны влияет на перераспределение электронов между s- и d-зонами, но, вероятно, не имеет непосредственного влияния на величину термоэдс. В противном случае для различных PЗ-металлов и их халькогенидов должно было бы наблюдаться очень сильное различие в поведении термоэдс, что не соответствует экспериментальным данным [274].

Дополнительным аргументом в пользу утверждения о переходе ионов Tm в трехвалентное состояние под давлением $P > 18$ GPa может служить сравнение барических зависимостей термоэдс TmS и TmTe. Ранее влияние давления на термоэдс моносulfида тулия изучалось только до 7 GPa [180]. На основании полученных данных авторы приходят к заключению, что в области высоких давлений 4f-уровни абсолютно не влияют на величину термоэдс TmS, а ионы Tm находятся в строго трехвалентном состоянии. Представленные в настоящей работе барические зависимости термоэдс TmS под действием всестороннего сжатия до 20 GPa превосходно согласуются с этими данными в перекрывающемся диапазоне давлений. Поведение термоэдс TmS при давлениях, превышающих 7 GPa, подчиняется, как следует из рис. 4.8, указанной выше общей для переходных металлов закономерности. Из этого рисунка также видно, что кривые зависимостей $S(P)$ TmTe и TmS сливаются при давлениях, превышающих 18 GPa. Температурные зависимости термоэлектрического напряжения U_{th} , представленные на рис.4.9, дают достаточно ясное представление о переходе TmTe под давлением в состояние с металлическим типом проводимости при температурах близких к комнатной.

При этом, под давлением ≈ 19 GPa термоэлектрические напряжения U_{th} у TmS и TmTe практически совпадают, соответственно, совпадают и термосилы: у TmS $S = +10.3 \mu\text{V/K}$, у TmTe $S = +10.4 \mu\text{V/K}$. Отсюда можно прийти к заключению, что давление $P \approx 18\div 19$ GPa является верхней барической границей устойчивости СПВ катионов в TmTe.

4.4.2. Термоэлектрические свойства моноселенида тулия под давлением до 24 GPa

Моноселенид тулия (TmSe) представляет собой соединение, в котором ионы редкоземельного металла находятся в состоянии переменной валентности (СПВ) [110]. Электронный спектр TmSe характеризуется сложной структурой – наличием на уровне химического потенциала, μ , 4f-резонанса, включающего в себя перемешанные 4f¹³- и 4f¹²5d-состояния [110]. В области температур 3.5÷300 К при атмосферном давлении вещество является парамагнетиком. При температурах ниже $T_N = 3.5$ К 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 [110]. В парамагнитной области TmSe проявляет ряд нетипичных для соединения с ПВ катионов свойств. В частности, это отсутствие активационного характера поведения температурных зависимостей удельного электросопротивления ρ и константы Холла, отсутствие уменьшения магнитной восприимчивости при охлаждении и рост удельного электросопротивления ρ при понижении температуры в интервале 3.5÷35 К по закону Кондо: $\rho \sim \lg T$ [110,275]. Совокупность вышеперечисленных свойств TmSe [110,111,275] пока не нашла еще исчерпывающих объяснений и поэтому требуется дальнейшее изучение этого материала.

В работе [A31] впервые представлены результаты исследования термоэдс монокристаллов моноселенида тулия в диапазоне давлений до 24 GPa при $T = 300$ К. Основные задачи работы заключались в исследовании методом

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

Монокристаллы TmSe выращивались методом направленной кристаллизации из расплава [2], 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. Величина L типична для монокристаллов халькогенидов редкоземельных металлов.

Размеры образцов составляли: для жидкостной камеры $\approx(1.5 \times 2 \times 3 \div 4)$ mm³, $\approx(0.2 \times 0.2 \times 0.25)$ mm³ для «тороида» и $\approx(0.2 \times 0.2 \times 0.03)$ mm³ для аппарата с алмазными наковальнями. Термоэдс образцов, выколотых из различных частей исходного слитка, предварительно измерялась при нормальных условиях, при этом ее значения варьировали от ≈ -9.8 μV/K до -3.3 μV/K, что может быть связано с различными стехиометрическими отклонениями в исследуемых образцах.

На рис. 4.10 представлены барические зависимости термоэдс монокристалла TmSe, снятые в квазигидростатических условиях до 8 GPa. Наблюдаемое поведение термоэдс TmSe в целом согласуется с более ранней работой [180], 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 данной работе и $P \approx 1.6$ GPa в [180]. По-видимому, это связано с различной степенью отклонения в стехиометрии исследованных образцов. Во-вторых, в области давлений $P \approx 2.5$ GPa, каждая из представленных на рис.4.10 кривых $S(P)$ имеет особенность в виде небольшого скачка, который в работе [180] обнаружен не был. Это объясняется тем, что в настоящей работе исследования проводились на автоматизированной установке высокого давления, которая позволяла регистрировать изменение свойств испытуемого образца при непрерывном нарастании величины давления, чем обеспечивалось 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 [111]. Другой характерной особенностью полученных зависимостей $S(P)$ является их немонотонный характер изменения, а именно: прохождение через максимум, подобно тому, как это происходит у других соединений с ПВ [A11,A17,A19,A27]. 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 аналогично $S \approx S_f \sim (\partial \ln N_f(E) / \partial E)_{E=\mu}$, 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. На рис. 4.12 приведены барические зависимости термоэдс TmSe, полученные в аппарате высокого давления с алмазными наковальнями при давлениях выше $P \approx 0.4$ GPa. Область давлений до 1 GPa исследовалась отдельно в гидростатических условиях, и полученные данные измерений S также приведены на рис. 4.13. Из сопоставления 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 $S(P)$, снятых 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 уве-

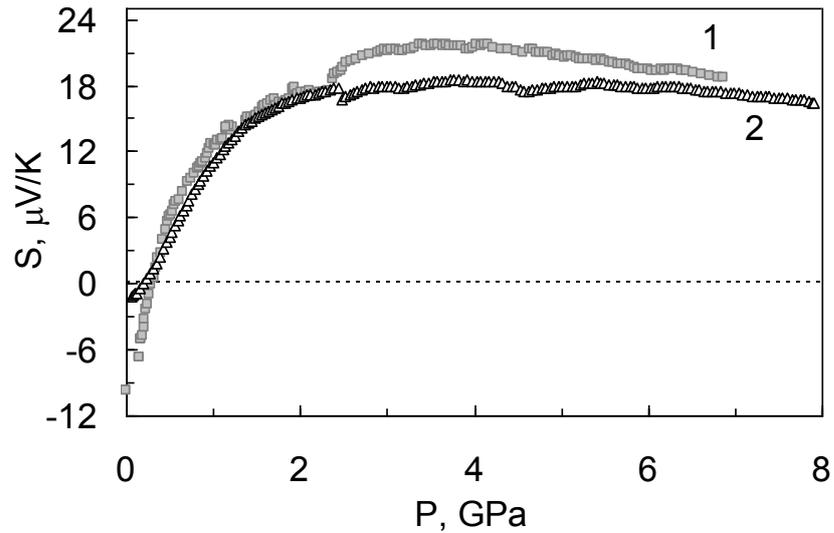


Рис.4.12. Барические зависимости термоэдс S монокристаллов $TmSe$, полученные в квазигидростатических условиях в камере «тороид»
1 – первый цикл измерений; 2 – второй цикл измерений.

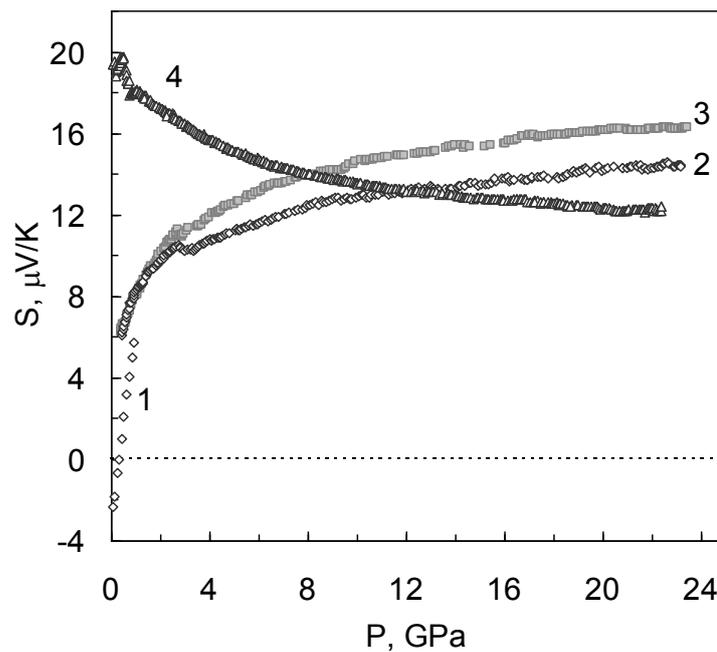


Рис.4.13. Барические зависимости термоэдс S монокристаллов $TmSe$ (1÷3) и TmS (4) [A31]
– зависимость 1 получена в условиях гидростатики, кривые 2÷4 получены в квазигидростатических условиях.

личением давления. Возможная причина заключается в бóльшей дефектности использованных в данных экспериментах образцов. Об этом свидетельствует их невысокая абсолютная величина термоэдс при нормальных условиях: $|S| \approx 3.3 \mu\text{V/K}$.

Экспериментальные данные, полученные на аппарате с алмазными наковальнями, показывают монотонный рост термоэдс TmSe под давлением до $P \approx 19 \text{ GPa}$, 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 двузонной моделью проводника [179]. В рамках принятого приближения термоэдс описывается формулой:

$$S = (\sigma_{s-d}/\sigma)S_{s-d} + (\sigma_f/\sigma)S_f, \quad (4.2)$$

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 химпотенциала μ проходит через f-резонанс, величину термоэдс определяет второе слагаемое в формуле (4.2). Под действием всестороннего сжатия в TmSe происходит постепенное опустошение f-состояний и переход электронов в s-d-зону. В конечном счете, второе слагаемое в (4.2) 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 $T=300 \text{ K}$ достигается при давлениях $P \geq 19 \text{ GPa}$. Однако эта оценка барической границы устойчивости СПВ ионов тулия находится в противоречии с выводами работ [112,180], полагающими, что указанное состояние существует только до $3\div 4 \text{ GPa}$. Более осторожное предположение было высказано в работе [114]: граница устойчивости СПВ ионов Tm превосходит 10 GPa . В качестве критерия давления перехода ионов тулия в состояние целочисленной валентности в [112,114,180] 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 [114]. Под действием всестороннего сжатия такие «квазилокализованные» состояния должны расширяться в зону, в результате чего TmS будет постепенно переходить в обычное металлическое состояние. Иллюстрацией к сказанному может служить барическая зависимость термоэдс сульфида тулия до 23 GPa, приведенная на рис.4.13. Из графика $S(P)$ видно, что термоэдс, достаточно заметно уменьшающаяся под действием всестороннего сжатия до ≈ 20 GPa, при более высоких давлениях перестает меняться. По-видимому, именно при этом давлении (и выше) моносудьфид тулия можно считать нормальным металлом. Таким образом, из результатов настоящей работы следует, что в TmSe СПВ ионов тулия существует в области давлений $P \leq 19$ GPa.

4.5. Исследование термоэдс моновисмутида лантана под давлением до 22 GPa и его температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента Холла от 1.6 до 300 К в магнитном поле до 13 Т

Монопниктиды редкоземельных элементов (LnY , где Ln - лантаноиды; $Y=N, P, As, Sb, Bi$) [173] благодаря совершенствованию технологии их получения вновь стали привлекать к себе внимание исследователей.

Согласно имеющимся литературным данным последних лет экспериментальные исследования указанных материалов при всестороннем сжатии сосредоточились в основном на изучении барических зависимостей их упругих модулей и параметров кристаллической структуры, а теоретические – на расчетах электронных зонных спектров исходных и высокобарических фаз (см. [165-172] и цит. там лит.). Экспериментальных исследований влияния всестороннего сжатия на электронную подсистему монопниктидов редкоземельных элементов (РЗМ) до настоящего времени не проводилось. В то же время понятно, что именно изменения электронных спектров

испытываемых под давлением материалов являются первопричиной происходящих в них фазовых превращений. Этим и определяется интерес к проведению систематических исследований влияния всестороннего сжатия на процессы электропереноса в монониктидах РЗМ и перестройку их электронной структуры.

Достаточно информативным в этом смысле является метод измерения термоэдс при всестороннем сжатии, поскольку последняя весьма чувствительна к возникающим под давлением аномалиям плотности электронных энергетических состояний $g(E)$ на уровне химического потенциала μ .

В качестве исходного объекта исследования по следующим причинам был выбран моновисмутид лантана LaBi: во-первых, он обладает относительно невысоким критическим давлением структурного фазового перехода [174,175], и, во-вторых, незаполненной для свободного иона La 4f-оболочкой.

Образцы для исследований LaBi представляли собой поликристаллы, приготовленные методом сплавления элементов (La, Bi) с последующим гомогенизирующим отжигом [2]. Рентгенографический анализ показал, что LaBi кристаллизуется в структурном типе B1 ($Fm\bar{3}m$), имеет постоянную решетки $a = 6.57(1) \text{ \AA}$ и область когерентного рассеяния рентгеновских лучей $L \approx 320 \text{ \AA}$. При комнатной температуре и атмосферном давлении для образцов были получены следующие значения константы Холла $R_H = -1.67 \text{ cm}^3/\text{C}$ при индукции магнитного поля $H = 13.6 \text{ T}$ и удельного электросопротивления $\approx 0.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, при этом $\partial\rho/\partial T < 0$ [A32].

Результаты исследований зависимости электросопротивления R , логарифма электросопротивления $\ln(R)$ и термоэдс S от давления LaBi представлены на рис. 4.14, 4.15 [A33]. Сразу отметим, что методом измерения зависимости электросопротивления от давления фазовый переход в LaBi при $\sim 10 \text{ GPa}$ практически не обнаруживается. Только на графике зависимости $\ln(R)$ от P можно наблюдать незначительную аномалию в области давлений

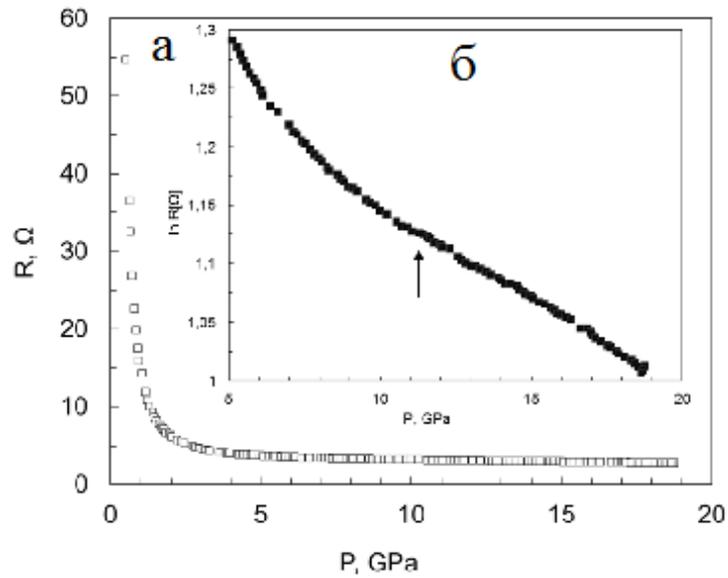


Рис.4.14. Барические зависимости электросопротивления (а) и логарифма электросопротивления (б) образца LaBi до 19 GPa [A32] – стрелкой на вставке рисунка отмечена аномалия, соответствующая началу фазового перехода $V1 \rightarrow PT + V2$.

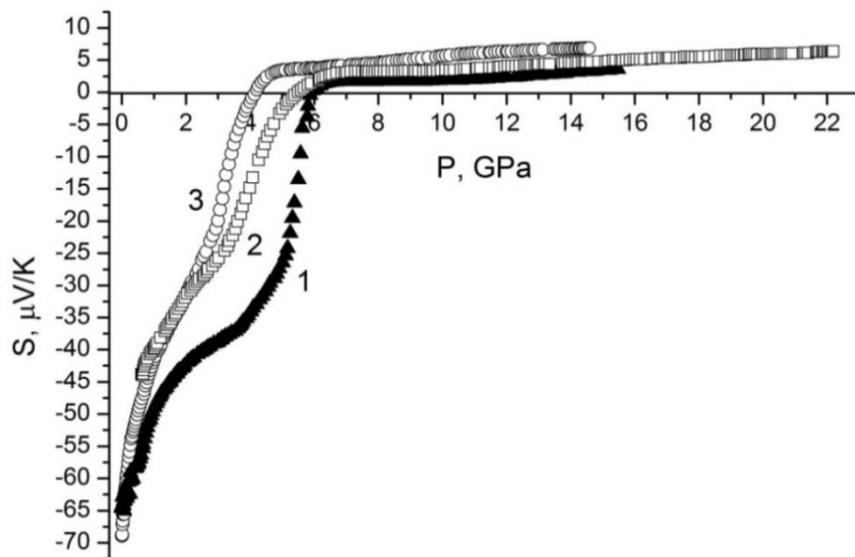


Рис.4.15. Барические зависимости термоэдс моновисмутита лантана [A32]
1, 2 – образец №1, первый и второй циклы, соответственно;
3 – образец №2.

~11 GPa (отмечена стрелкой на вставке рис. 4.14 б), которая, по-видимому, и обусловлена указанным переходом. Более информативным, как и следовало ожидать, оказалось изучение зависимостей от давления термоэдс испытуемых образцов.

На рис. 4.15 зависимости термоэдс от давления для образца №1 приведен также второй цикл измерений. Из графиков зависимостей $S(P)$ следует, что термоэдс образцов, имеющих при нормальных условиях ($T=300$ К, $P=0.1$ МПа) величины -65 и -68 $\mu\text{V}/\text{K}$, быстро убывает с ростом степени сжатия по абсолютной величине и меняет знак при давлениях ≈ 5.9 и ≈ 4.2 GPa соответственно для первого и второго образцов. После смены знака термоэдс характер ее зависимости от давления резко меняется: она незначительно подрастает под действием всестороннего сжатия в интервале $\Delta \approx 0.6$ GPa ($6.0 \div 6.6$ GPa для образца №1 и $4.2 \div 4.8$ GPa для образца №2) и далее практически перестает зависеть от давления до ≈ 10 GPa и ≈ 7 GPa, соответственно для образцов №1 и №2. В дальнейшем с ростом давления наблюдается постепенное медленное увеличение величины термоэдс до значений: $+3.6$ $\mu\text{V}/\text{K}$ для образца №1 и $+6.8$ $\mu\text{V}/\text{K}$ для образца №2.

Второй цикл сжатия образца №1 был выполнен до давления $P \approx 22$ GPa. Некоторое отличие в поведении термоэдс под давлением по сравнению с первым циклом наблюдается только на начальном участке сжатия до ≈ 6 GPa, что можно объяснить влиянием на величину термоэдс образовавшихся в процессе предыдущего цикла дефектов структуры образца (см., например, []). Выше 6 GPa кривые $S(P)$ 1 и 2 на рис.1 демонстрируют одинаковое поведение вплоть до 15.5 GPa. Во всем совпадающем диапазоне давлений ($6 \div 15.5$ GPa) величины их термоэдс различаются не более чем на 2 $\mu\text{V}/\text{K}$.

Анализ барических и температурных зависимостей термоэдс и электросопротивления LaVi позволяет высказать следующее предположение: в интервале давлений $4 \div 6$ GPa в моновисмутиде лантана происходит фазовый переход «полупроводник-металл», причем величина давления перехода определяется степенью дефектности испытуемых образцов. Данное предполо-

жение находит подтверждение в рамках одной из теоретических моделей, предложенных в [176]. Согласно этой модели, LaVi представляет собой непрямой узкозонный полупроводник с максимумом двукратно вырожденной валентной зоны в точке Γ зоны Бриллюэна и минимумом зоны проводимости в точке X. Валентная зона образована, в основном, бр-волновыми функциями пниктогена, а зона проводимости – 6s-5d-волновыми функциями РЗМ.

Под действием всестороннего сжатия в LaVi происходит расширение 6s-5d-зоны проводимости, ее сближение с валентной зоной вплоть до их перекрытия. В результате LaVi превращается в металл со структурой зоны проводимости подобной таковой для халькогенидов лантана [1].

В области давлений ≈ 10 GPa на зависимостях $S(P)$ первого и второго циклов образца №1 и при ≈ 8 GPa для образца №2 наблюдаются изломы, после которых термоэдс начинает медленно возрастать под давлением. Подобное поведение термоэдс можно объяснить проходящим в LaVi структурным фазовым переходом в тетрагональную $P4/mmm$ (PT) и кубическую $Pm\bar{3}m$ (B2) фазы ($B1 \rightarrow PT+B2$) [167].¹¹⁾ По-видимому, плотность энергетических состояний $g(E)$ на уровне химического потенциала по обе стороны фазового перехода практически не меняется и поэтому зависимость $S(P)$ не испытывает скачков. Рост термоэдс под давлением после точки фазового перехода согласуется с теоретическими расчетами в [168,175] и объясняется усиливающейся под давлением гибридизацией между 5d- и 4f-состояниями La, имеющими высокую плотность энергетических состояний.

На основании представленных в настоящей работе экспериментальных данных можно прийти к заключению, что моновисмутид лантана вопреки большинству существующих теоретических расчетов его электронной зонной структуры представляет собой не металл, а узкозонный полупроводник,

¹¹⁾ Отметим, что фаза PT является просто искаженной B2 и формируется, как можно предположить, вследствие существенных градиентов давления в аппарате с алмазными наковальнями.

испытывающий под давлением $4\div 6$ GPa переход в металлическое состояние, а при $P \approx 8\div 10$ GPa структурный фазовый переход типа $B1 \rightarrow PT+B2$.

Полученные данные находятся в противоречии с результатами предыдущих экспериментальных исследований температурных зависимостей коэффициентов электропереноса (электропроводность, эффект Холла, термоэдс) висмутида лантана, из анализа которых следовало, что этот материал является полуметаллом [165-168]. Такой же вывод напрашивается из результатов ряда теоретических расчетов электронного спектра LaBi [168-172,276]. Однако из экспериментальных оптических исследований выходит, что LaBi представляет собой полупроводник с узкой запрещенной зоной ~ 0.07 eV [172]. Если указанное предположение справедливо, то, принимая во внимание достаточно высокую подвижность свободных носителей тока в моновисмутиде лантана, соединение может оказаться перспективным материалом для применения в инфракрасной оптоэлектронике [277].

С целью дополнительной проверки справедливости предположения о полупроводниковом характере процессов электропереноса в моновисмутиде лантана в настоящей работе было проведено исследование зависимостей удельного электросопротивления (ρ) и постоянной эффекта Холла (R_H) в магнитных полях с индукцией B до 13 Т на синтезированных поликристаллах LaBi в температурном диапазоне $1.7\div 300$ К. Результаты экспериментальных исследований образцов моновисмутида лантана сравнивались с таковыми же, полученными в аналогичных условиях на монокристаллических образцах монотеллурида лантана, являющегося типичным металлом [1].

Поликристаллы LaBi были приготовлены методом сплавления элементов (La, Bi) в стехиометрической пропорции с последующим гомогенизирующим отжигом (описание метода см. [2]). Согласно данным рентгеноструктурного и фазового анализов кристаллическая решетка LaBi относится к типу $B1$, постоянная решетки $a = 6.57(1)$ Å, а область когерентного рассеяния рентгеновских лучей $L \approx 320$ Å. Иных фаз, кроме указанной, в процессе рентгеновских исследований образцов обнаружено не было.

Монокристаллы монотеллурида лантана были получены методом направленной кристаллизации из расплава [2]. Постоянная решетки и область когерентного рассеяния рентгеновских лучей составляли: $a_{\text{LaTe}}=6.445(5)$ Å, $L_{\text{LaTe}} \approx 1500$ Å, соответственно.

Температурные зависимости удельного электросопротивления, постоянной Холла и холловской подвижности свободных носителей тока $\mu_{\text{H}}=R_{\text{H}}/\rho$ моновисмутита лантана приведены на рис.4.16, 4.17. Зависимости ρ и R_{H} LaVi от индукции магнитного поля B (полевые зависимости) – на рис.4.18 и 4.19 [A33].

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что во всем исследованном температурном интервале 1.7÷300 К зависимости $\rho(T)$ и $R(T)$ носят полупроводниковый характер, то есть $\partial\rho/\partial T < 0$, $\partial|R_{\text{H}}|/\partial T < 0$. Знак постоянной Холла отрицательный, что соответствует электронному типу электропроводности. В отличие от классических полупроводников удельное электросопротивление LaVi при понижении температуры не стремится к бесконечности, а стабилизируется в отсутствие магнитного поля на уровне $\rho|_{T=1.7 \text{ К}} \approx 0.92 \text{ м}\Omega \cdot \text{см}$. Этот факт свидетельствует о наличии не равной нулю плотности состояний на уровне химического потенциала μ при $T \rightarrow 0$, то есть о значительном вырождении свободных носителей тока в LaVi.

Обращают на себя внимание сильные полевые зависимости R_{H} и ρ , которые обусловлены, по всей видимости, присутствием нескольких типов носителей тока с сильно различающимися подвижностями. Для объяснения результатов экспериментов воспользуемся моделью изотропного полупроводника, помещенного в магнитное поле с индукцией \vec{B} и содержащего несколько типов свободных носителей тока со стандартными квадратичными законами дисперсии. Тогда [95]:

$$R_{\text{H}} = \langle R_{\text{H}} \cdot \sigma^2 \rangle / [\langle \sigma \rangle^2 + (\langle R_{\text{H}} \cdot \sigma^2 \rangle B)^2], \quad (4.3)$$

$$\rho = \langle \sigma \rangle / [\langle \sigma \rangle^2 + (\langle R_{\text{H}} \cdot \sigma^2 \rangle B)^2], \quad (4.4)$$

$$\text{где } \langle \sigma \rangle = \sum \sigma_i / [1 + (R_{\text{H}i} \cdot \sigma_i \cdot B)^2], \quad (4.5)$$

$$\langle R_H \cdot \sigma^2 \rangle = \sum R_{Hi} \cdot (\sigma_i)^2 / [1 + (R_{Hi} \cdot \sigma_i \cdot B)^2], \quad (4.6)$$

а $\sigma_i = 1/\rho_i$, R_{Hi} – парциальные удельные электропроводимости и постоянные Холла, соответственно; i – пробегает значения от 1 до k , где k – количество типов свободных носителей тока.

При температуре 4.2 К $|R_H| \sim 10 \text{ cm}^3/\text{C} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{m}/\text{T}$, а $\rho \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ и μ_H оказывается равной по порядку величины $\sim 1 \text{ T}^{-1}$. В магнитном поле с индукцией $\sim 10 \text{ T}$ параметр $|\mu_B| \sim 10$, следовательно, для расчета полевых зависимостей эффекта Холла и удельного электросопротивления необходимо использовать выражения для кинетических коэффициентов с учетом сильных магнитных полей (см. 4.3÷4.6), что, впрочем, и следовало ожидать.

Для описания результатов полученных экспериментальных данных примем модель, включающую основную группу «тяжелых» и меньшую по концентрации группу «легких» носителей тока – электронов проводимости. Эта двузонная модель достаточно точно описывает все основные особенности полевых зависимостей ρ и R_H : квадратичную в слабых магнитных полях и выход на насыщение в области сильных полей. Зависимость постоянной Холла от индукции магнитного поля при $T=4.2 \text{ K}$ (см. рис. 4.18) позволяет оценить значения концентраций «легких» и «тяжелых» электронов проводимости. В области слабого магнитного поля ($B \rightarrow 0$) расчет дает холловскую концентрацию «легких» носителей при 4.2 К $n_l = \rho/R_H \approx 3.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, в области сильных полей - суммарную концентрацию: $n_\Sigma = 8.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Отсюда следует, что при 4.2 К концентрации «тяжелых» электронов $n_h = 5.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Оценим теперь величину подвижности носителей тока μ_p , которая получается из приближенного соотношения $\Delta\rho/\rho \sim (\mu_p B)^2$ [95]. В результате расчета получаем: $\mu_p = 4.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Эта величина прекрасно совпадает с таковой, определенной из эффекта Холла (μ_H). Взаимосогласованность экспериментальных данных по температурным и полевым зависимостям эффекта Холла и магнетосопротивления подтверждает их достоверность.

Наличие нескольких типов свободных носителей тока обуславливает немонотонную температурную зависимость холловской подвижности свободных носителей тока в LaVi (см. рис.4.17 б). Уменьшение μ_H с ростом температуры в области 1.7÷190 К обусловлено подключением дополнительного (помимо рассеяния на нейтральных примесях, дислокациях и заряженных дефектах) механизма рассеяния – на акустических фононах, однако далее подвижность начинает возрастать. Этот эффект может быть объяснен возрастающим с ростом температуры количеством перебросов электронов проводимости из подзоны с бóльшей эффективной массой в подзону с меньшей эффективной массой, при этом последняя должна по энергии располагаться несколько выше первой.

Анализ полевых зависимостей удельного электросопротивления $\rho(B)$ LaVi при различных температурах обнаруживает противоречие с ранее опубликованными данными [167], полученными на монокристаллах указанного соединения (см. рис. 4.19). В наших экспериментах на испытуемых образцах, в отличие от таковых, исследованных в [167], не наблюдалось отрицательное магнетосопротивление (ОМС). Существует много причин, способных вызвать появление ОМС в немагнитных материалах (см., например, [278-280]), однако обсуждение этого вопроса применительно к образцам LaVi неизвестного генезиса не представляется конструктивным.

Сравним приведенные выше экспериментальные данные $\rho(T)$ и $R_H(T)$ LaVi с таковыми, полученными на монокристаллах LaTe, являющегося металлом. Температурные зависимости удельного электросопротивления, постоянной Холла в магнитном поле с индукцией до 13.6 Т и холловской подвижности носителей тока в однозонном приближении монотеллурида лантана, а также зависимость его постоянной Холла от индукции магнитного поля представлены на рис. 4.20, 4.21. Наблюдается кардинально отличие в поведении кинетических коэффициентов ρ и R_H и от температуры, и от индукции магнитного поля в LaVi и LaTe.

Зависимость $\rho(T)$ LaTe типична для металла: величина ρ уменьшается при охлаждении испытуемого образца, а при очень низких температурах выходит на остаточное значение, обусловленное концентрацией содержащихся в нем дефектов и, возможно, размерами самого образца. Постоянная Холла практически не зависит ни от температуры, ни от величины магнитной индукции. Холловская концентрация $n = \rho/R_H \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ во всем исследованном температурном диапазоне. Температурная зависимость холловской подвижности следует общему правилу уменьшения μ_H с ростом температуры вследствие подключения механизма рассеяния электронов на акустических фононах.

На основании всей совокупности полученных экспериментальных данных можно утверждать, что моновисмутид лантана представляет собой узкозонный полупроводник со сложным строением зоны проводимости. Опубликованные в литературе экспериментальные данные по процессам электропереноса в LaBi, находящиеся в противоречии с представленными в настоящей статье результатами исследований, могут быть обусловлены незначительными отклонениями от стехиометрии в процессе синтеза изучаемого соединения. Отсюда следует вывод о необходимости дальнейшего совершенствования технологии получения LaBi.

4.6. Выводы главы IV

1. Проведено исследование влияния всестороннего сжатия до 35 GPa вблизи комнатной температуры на электропроводность и термоэдс монокалькогенидов самария (SmS, SmSe, SmTe). На зависимости термоэдс от давления SmSe в области ≈ 22 GPa обнаружена аномалия, которая, как выяснилось позже в результате исследований рентгеновских L_{III} -спектров под давлением в этом соединении, обусловлена структурным фазовым переходом NaCl-CsCl. Анализ особенностей поведения термоэдс монокалькогенидов самария в области сверхвысоких давлений позволил высказать предположение о том, что состояние переменной валентности ионов Sm уступает место

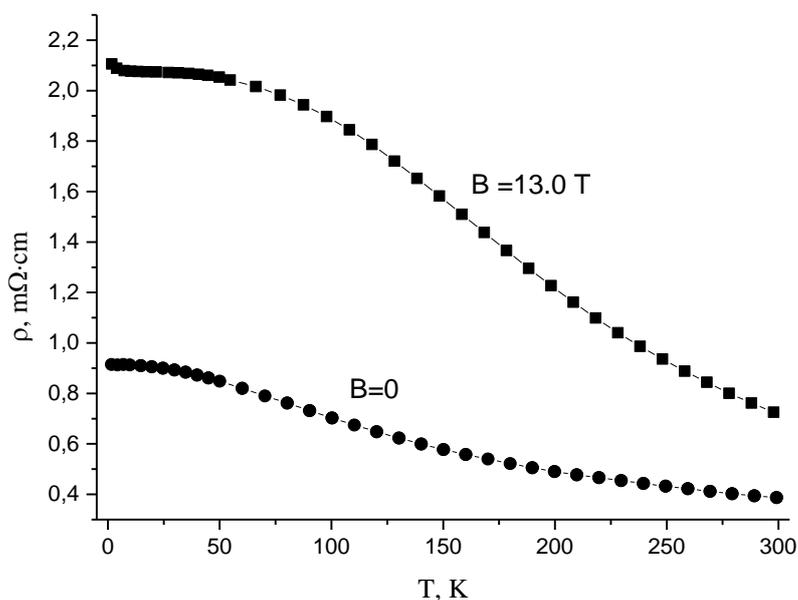


Рис. 4.16. Температурные зависимости удельного электросопротивления (ρ) LaVi в отсутствие магнитного поля ($B=0$) и в магнитном поле с индукцией $B=13.0$ Т [А33].

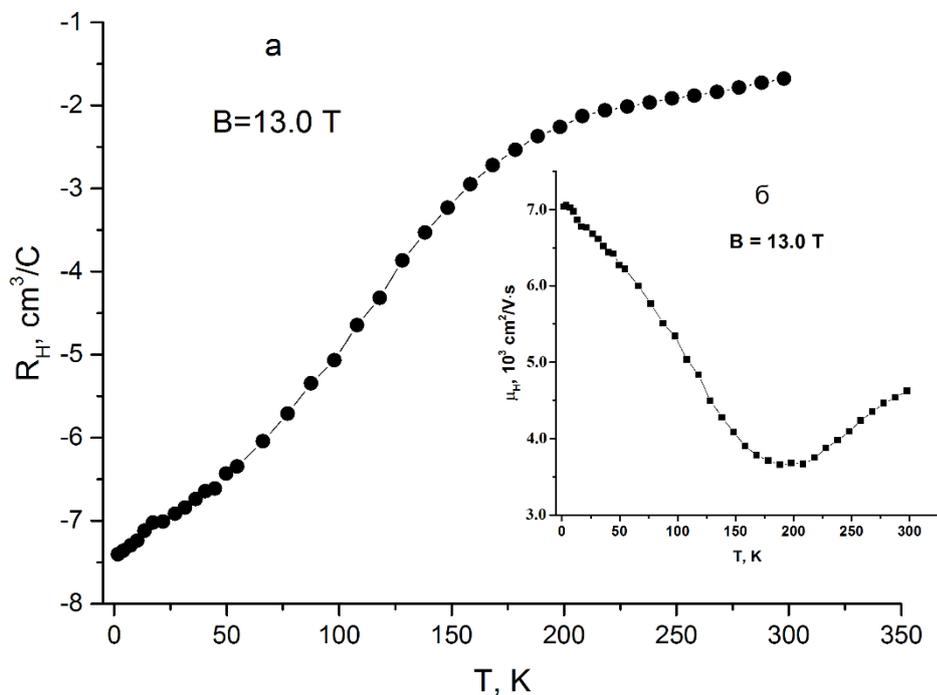


Рис. 4.17. Температурные зависимости постоянной Холла (R_H) и холловской подвижности свободных носителей тока ($\mu_H = |R_H|/\rho$) в LaVi в магнитном поле с индукцией $B = 13.0$ Т [А33]

а – температурная зависимость постоянной Холла; б – температурная зависимость холловской подвижности свободных носителей тока.

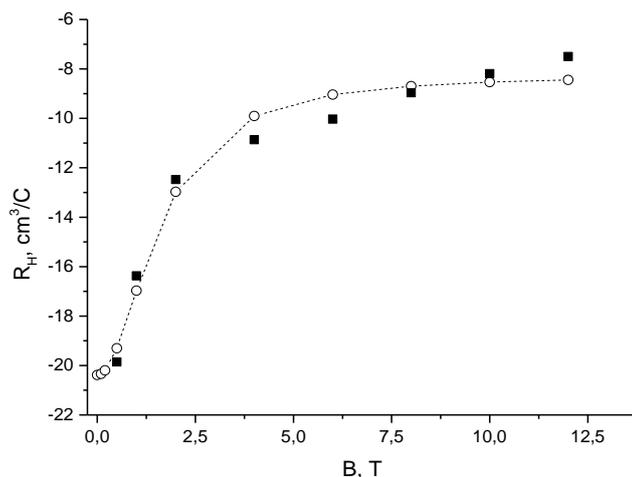


Рис. 4.18. Зависимость постоянной Холла R_H LaBi от индукции магнитного поля B при $T=4.2$ К [A33]

– кружки, соединенные штриховой линией, – расчетные значения $R_H(B)$.

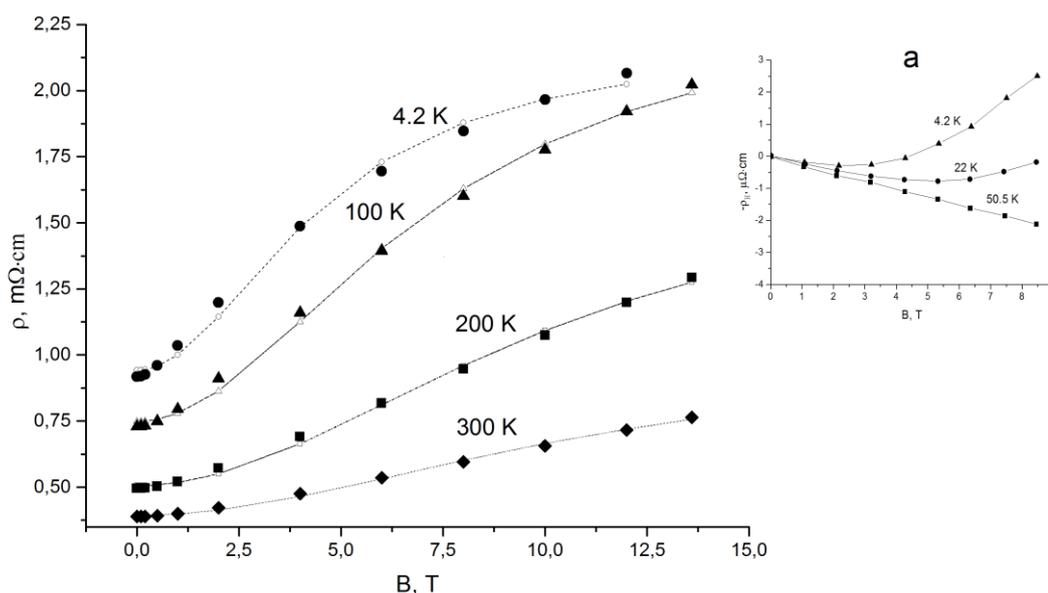


Рис. 4.19. Зависимости удельного электросопротивления (ρ) LaBi от индукции магнитного поля при различных температурах [A33]

а – черные значки – полученные в эксперименте значения ρ при различных значениях температуры и индукции магнитного поля; они же, обозначенные контурами и соединенные штриховыми линиями, – расчетные значения зависимостей $\rho(B)$ при различных температурах; б – данные [167], полученные на монокристаллах LaBi; ρ_H – приращение удельного электросопротивления под действием магнитного поля.

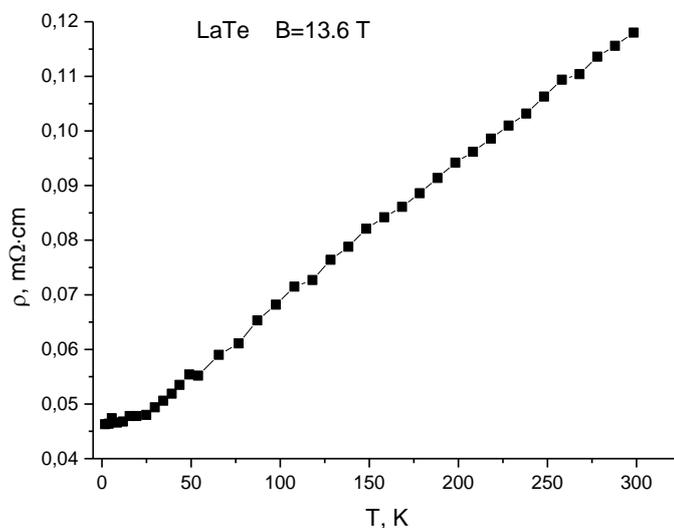


Рис. 4.20. Температурная зависимость удельного электросопротивления (ρ) LaTe в магнитном поле с индукцией $B = 13.6$ Т [А33].

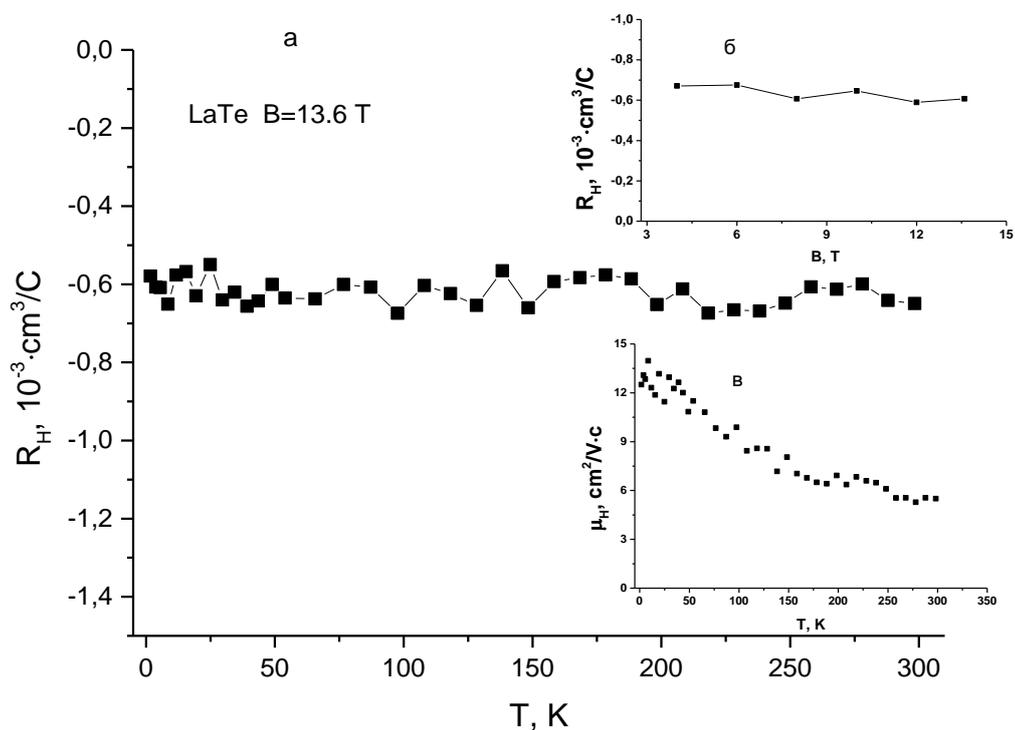


Рис.4.21. Температурная зависимость постоянной Холла (R_H) LaTe в магнитном поле с индукцией $B=13.6$ Т (а) [А33]
 б – зависимость постоянной Холла LaTe от индукции магнитного поля B ;
 в – температурная зависимость холловской подвижности свободных носителей тока ($\mu_H = R_H/\rho$).

трехвалентному состоянию при давлениях, превышающих 30 GPa. Рентгеновские данные по изучению L_{III} -спектров под давлением подтверждают этот вывод, по крайней мере, для SmS и SmTe.

2. Анализ полученных экспериментальных данных по изучению влияния давления до 20 GPa на кристаллическую структуру и электрические свойства (электросопротивление и термоэдс) YbS позволяет выдвинуть предположение, что при комнатной температуре и всестороннем сжатии в YbS происходят последовательно два фазовых перехода: первый – в металлическое состояние с незначительным взаимодействием 4f- и $5d_{12g}$ -электронных оболочек при $P \approx 9$ GPa и второй – изоструктурный фазовый переход в СПВ катионов под давлением $P \approx 12$ GPa.

3. В результате исследования зависимостей термоэдс монохалькогенидов лантана от давления всестороннего сжатия до 22 GPa при комнатной температуре можно прийти к заключению, что монохалькогениды лантана представляют собой типичные металлы во всем исследованном диапазоне давлений и могут быть использованы как материалы-реперы, поскольку валентное состояние иона La $v=3+$ и не меняется под действием всестороннего сжатия. На барических зависимости термоэдс в LaTe под давлением 9.5÷11 GPa обнаруживается минимум, которые можно связать с проходящим в нем структурным фазовым переходом NaCl→CsCl.

4. Моносульфид тулия представляет собой концентрированную Кондо-систему, в которой зонные электроны проводимости образуют «шубу» вокруг каждого трехвалентного иона тулия, экранируя его магнитный момент. Иными словами, в зоне проводимости TmS при нормальных условиях существуют «квазилокализованные» электронные состояния. Под действием всестороннего сжатия указанные состояния расширяются в зону, в результате чего TmS переходит в обычное металлическое состояние при давлениях, превышающих 20 GPa.

5. Анализ экспериментальных данных по исследованию барической зависимости термоэдс TmSe под давлением позволяет сделать вывод о том, что

трехвалентное состояние катионов в TmSe при $T=300$ К достигается при давлениях $P \geq 20$ GPa.

6. Давление $P \approx 20$ GPa является верхней барической границей устойчивости СПВ катионов в TmTe, после чего последние переходят в трехвалентное состояние.

7. Моновисмутид лантана под действием всестороннего сжатия $4 \div 6$ GPa испытывает фазовый переход в металлическое состояние, а под давлением до $8 \div 10$ GPa структурный фазовый переход типа $B1 \rightarrow PT+B2$.

8. Моновисмутид лантана представляет собой узкозонный ($E_g \sim 0.07$ eV), непрямозонный полупроводник. Подвижность носителей тока в LaBi при нормальных условиях достигает величин $\mu \approx 4500$ см²/V·с, что делает этот полупроводник перспективным материалом для применения в оптоэлектронике.

ГЛАВА V

ВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В SmS И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ДОПИРОВАНИЯ

В настоящей главе рассматриваются некоторые аспекты стабилизации и изменения валентных состояний редкоземельных ионов под действием всестороннего сжатия в моносульфиде самария и твердых растворах на его основе.

5.1. Исследование поведения электросопротивления поликристаллов SmS, полученных различными методами, при гидростатическом сжатии

Анализ зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS с различной исходной при нормальных условиях концентрацией свободных носителей тока под действием гидростатического давления позволил обнаружить корреляцию последней с критическим давлением фазового перехода первого рода полупроводник-металл: чем выше исходная концентрация, тем выше давление перехода [27,235]. Адекватного объяснения установленному факту не находилось до тех пор, пока не были проведены аналогичные исследования на поликристаллических образцах моносульфида самария, полученных методом [A1].

В исследованиях использовались образцы поликристаллического моносульфида самария, синтезированные тремя различными методами (см. гл. II). Для удобства изложения приведем повторно данные главы II по электрическим и рентгенографическим параметрам поликристаллических образцов SmS, полученных методами 1 или 2 (далее образец 1, 2) и образцов, синтезированных методом 3 (далее образец 3). Образцы 1, 2 имели при нормальных условиях удельное электросопротивление $\rho=(2\div 5)\cdot 10^{-2} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, концентрацию электронов проводимости $n=(0.5\div 3.5)\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ОКР рентгеновских лучей $L=700\pm 50 \text{ }\text{Å}$; для образцов 3 - $\rho=1.4\cdot 10^{-3} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, $n=2.3\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $u\approx 19 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $a_{\text{SmS}}=5.971(2) \text{ }\text{Å}$, $L=320\pm 50 \text{ }\text{Å}$.

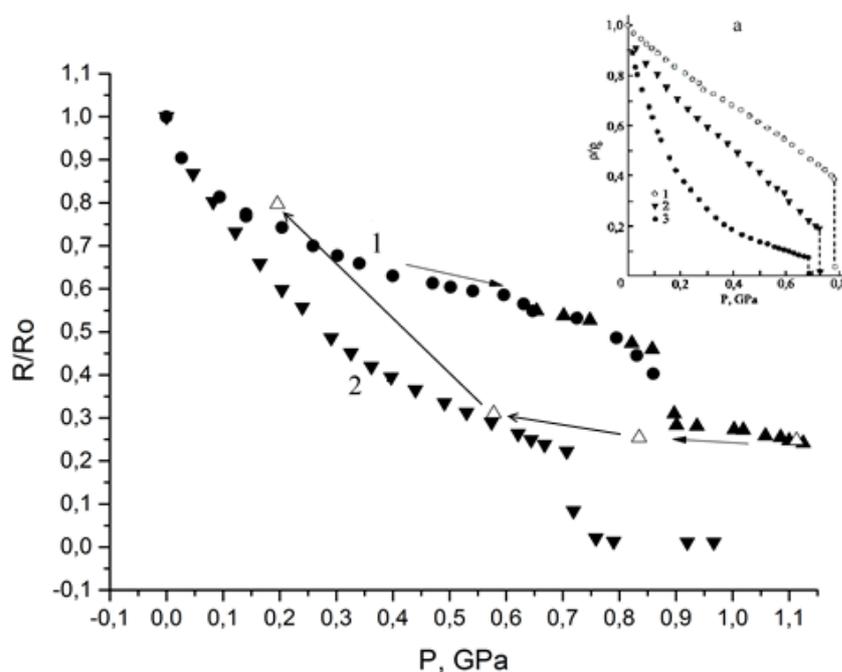


Рис. 5.1. Барические зависимости приведенного электросопротивления поликристаллических образцов SmS, полученных различными методами [A1]
 1 - поликристалл SmS (получен методом 3); стрелками указан прямой и обратный ход по давлению;
 2 - поликристалл SmS (получен методом 1, 2);
 а – зависимости приведенных удельных электросопротивлений (ρ/ρ_0) монокристаллов SmS от давления гидростатического сжатия холловские концентрации электронов проводимости и температурные производные удельных электросопротивлений при $P=0.1$ МПа и $T=300$ К: 1 – $n=2.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\partial\rho/\partial T > 0$; 2 – $1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\partial\rho/\partial T > 0$; 3 – $0.95 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\partial\rho/\partial T < 0$ [236].

Барические зависимости при $T=300$ К приведенного электросопротивления (R/R_0) поликристаллов SmS, представленные на рис. 5.1, отличаются от таковой для полупроводникового монокристалла (см. на вставке а к рис.) заметное увеличение критического давления фазового перехода полупроводник-металл ($P_{кр}$). Поскольку сами поликристаллы были синтезированы различными методами, они также имели различные давления перехода, превосходящие таковые для монокристаллов SmS. В частности, для образца 3 $P_{кр} \approx 0.88$ GPa, а для образца 1, 2 ≈ 0.7 GPa. Отметим также, что под действием гидростатического сжатия поликристаллические образцы SmS в отличие от монокристаллов испытывают фазовые переходы первого рода, растянутые в диапазоне давлений $0.65 \div 0.9$ GPa¹²⁾. Барическая зависимость приведенного электросопротивления R/R_0 образца 3 (где $R_0 \approx 219$ m Ω – электросопротивление образца при нормальных условиях) представлена на рис. 5.1 и там же приведена аналогичная зависимость для образца 1, 2.

Возможная причина такого расхождения в параметрах фазового перехода может заключаться в различии структурных несовершенств кристаллических решеток испытываемых материалов (моно- и поликристаллических), и, в первую очередь, в размерах областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР). Если учесть, что ОКР рентгеновских лучей у поликристаллов SmS намного меньше, чем у монокристаллов, то можно предположить, что размеры ОКР влияют на величину давления фазового перехода: чем меньше ОКР, тем выше давление перехода. Разумеется, эта связь опосредствованная, поскольку размер ОКР является мерой дефектности образца, а ее величина является линейной характеристикой объема, внутри которого кристаллическая структура материала остается практически идеальной.

¹²⁾ За величину давления фазового перехода в поликристаллическом SmS принято (несколько произвольно) такое его значение, при котором модуль производной электросопротивления образца от давления $|\partial R/\partial P|$ максимален.

Однако, с другой стороны, концентрация электронов проводимости (n) в SmS определяется в значительной мере количеством «дефектных» ионов самария, не принимающих участие в формировании регулярной кристаллической структуры материала [23]. Отсюда следует, что между размерами ОКР и концентрацией электронов проводимости в SmS существует прямая корреляция. Кроме того, наличие в зоне проводимости SmS концентрации электронов, активированных с «дефектных» донорных уровней, препятствует активации электронов с 4f-уровней Sm регулярной структуры, поскольку повышают уровень химического потенциала μ в образце. В этом легко убедиться, решив уравнение электронейтральности SmS (см. III. 3.1) для двух конкретных условий: 1) при наличии в образце «дефектных» катионов – доноров с концентрацией $N_d \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, поставляющих в зону проводимости при нормальных условиях электроны и 2) при полном их отсутствии – $N_d = 0$. Из результатов расчета следует, что в первом случае $\mu \approx 9.6 \text{ meV}$, $\mu^*/kT = 0.37$, общая концентрация носителей в зоне проводимости $n_\Sigma = 4.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, концентрация электронов, активированных с 4f-уровней регулярной решетки – $n_{4f} = 0.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, во втором случае – $\mu \approx -19 \text{ meV}$; $\mu^* = -0.74$ и $n_{4f} = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Степень увеличения разупорядоченности кристаллической решетки и образование кластеров регулярной структуры материала, разделенных границами ОКР, влекут за собой и образование хвостов плотности состояний в запрещенной зоне и рост концентрации свободных носителей в зоне проводимости, способных затормозить развитие фазового перехода как внутри отдельного кластера, так и выход зародышей новой фазы за границы ОКР. Следствием этого, по-видимому, является расширение и сдвиг границы фазового перехода в поликристаллах SmS в сторону более высоких давлений, чем у монокристаллических образцов.

Обратимся к температурной зависимости удельного электросопротивления ρ образца 3, представленной на рис. 5.2 [A1]. Такая зависимость

соответствует металлическому типу проводимости ($\partial\rho/\partial T > 0$) и свидетельствует о том, что образцы, синтезированные по методу 3, представляют собой сильно вырожденные полупроводники с холловской концентрацией, превышающей 10^{20} cm^{-3} . Установленный экспериментальный факт является достаточно неожиданным и требует отдельного рассмотрения. Дело в том, что согласно данным по исследованию эффекта Холла под давлением в монокристаллах SmS величина критической концентрации свободных носителей тока, при которой в них происходит фазовый переход первого рода под давлением, как раз и составляет $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [27,236]. Таким образом, в исследуемых поликристаллических образцах 3 формально мы имеем в исходной («черной») фазе SmS закритическую концентрацию электронов проводимости без явных признаков фазового перехода. Можно также предположить, что высокую электропроводность в образцах 3, учитывая сильную степень разупорядоченности их кристаллической решетки, обеспечивает не только зонная, но и прыжковая проводимость носителей тока.

Прямое доказательство наличия прыжковой проводимости в образцах 3 было получено при исследовании частотных зависимостей их удельных электросопротивлений ρ [A1]. На рис. 5.3 представлены зависимости логарифмов удельного электросопротивления ρ и приведенного электросопротивления R/R_0 поликристаллических образцов SmS, полученных различными методами, от частоты. Из рисунка видно, что в образце 1, 2, полученном стандартным методом частотная зависимость электросопротивления не проявляется [46], в то время как для образца 3, наблюдается классическая частотная зависимость удельного электросопротивления ρ : $\rho \sim f^{0.8}$ [234]. В результате проведенных экспериментов показано, что сильно разупорядоченная дефектная структура поликристаллов SmS приводит при обычной температуре к значительному увеличению в них концентрации электронов проводимости и смещению в сторону увеличения границы фазового перехода под давлением.

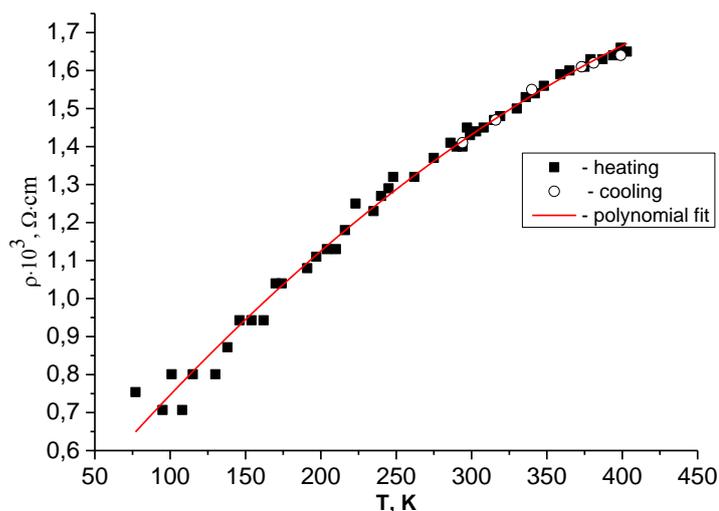


Рис.5.2. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ поликристаллического образца SmS, синтезированного методом 3 (см. в тексте) [A1].

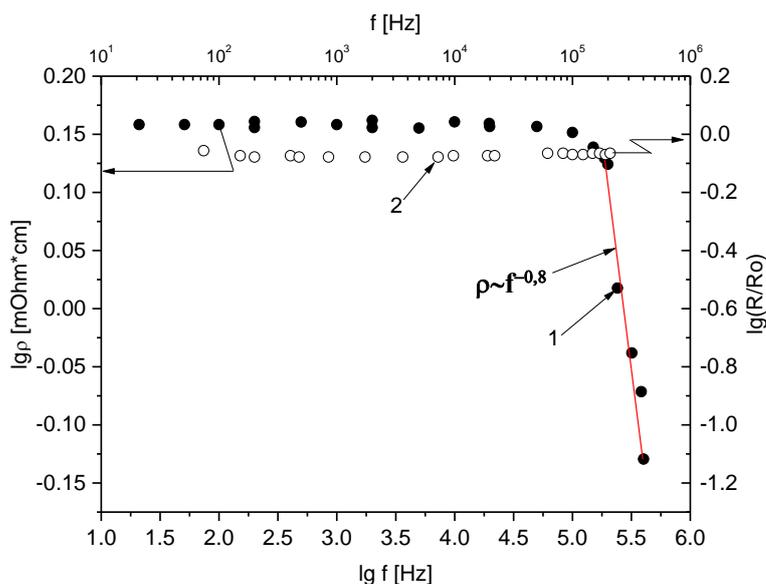


Рис. 5.3. Частотные зависимости логарифмов удельного электросопротивления и приведенного электросопротивления поликристаллов SmS, полученных различными методами при $T=300$ К [A1]

1 – образец 3; 2 – образец 1,2 [46];

– отрезок прямой линии – линейная аппроксимация участка частотной зависимости удельного электросопротивления ρ образца 3.

Установленные факты находятся в явном противоречии с предложенной в [29,30] моделью двойного фазового перехода моттовского типа в моносульфиде самария. Согласно указанной модели главную роль в фазовом переходе играет экранировка кулоновского потенциала ионов самария электронами проводимости, которая становится возможной при накоплении последних в зоне проводимости в определенной критической концентрации. По достижении таковой свободные электроны экранируют потенциал ионов Sm, и один из шести локализованных на них 4f-электронов уже не может удерживаться на катионе, в результате чего происходит его переход в зону проводимости. Основная идея рассматриваемой модели заключается в том, что процесс делокализации 4f-электронов проходит поэтапно, а именно: при достижении в зоне проводимости некоторой критической концентрации свободных электронов первоначально происходит синхронный сброс электронов с примесных уровней и уже вслед за этим резко возросшая концентрация свободных электронов запускает подобный процесс в системе 4f-электронов. Не совсем, правда, понятно, как можно добиться экранирования потенциала заряда ядра от *d*-электронов электронами проводимости.¹³⁾

В работе [29] была предпринята дальнейшая попытка развить теоретическую модель двойного моттовского перехода под давлением в SmS путем расчета ее параметров. Не углубляясь в детали, отметим, что в основу математическим выкладок, объясняющих механизм перехода, положен принцип сравнения величин боровских радиусов примесных и 4f-уровней с дебаевскими радиусами экранирования их потенциалов электронами проводимости при определенных давлениях: делокализация электронов с локальных уровней наступает в тот момент, когда становятся равными их боровские и дебаевские радиусы. Предложенная модель, к сожалению, не выдерживает критики. В этом легко убедиться, если взглянуть на расчетные

¹³⁾ Впервые на это обстоятельство было обращено внимание в [207].

графики барических зависимостей боровских и дебаевских радиусов примесных уровней в работе [29]. Из рисунка следует, что в рамках предложенной авторами модели переход Мотта в системе донорных примесных центров обязан произойти при давлениях от 100 до 150 МПа, концентрация электронов проводимости в образце должна при этом достигнуть значения $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что полностью противоречит данным по исследованию барических зависимостей эффекта Холла в SmS [27,236].

Поскольку отсутствие фазового превращения в «золотую фазу» в образце 3 при нормальных условиях экспериментально установлено, разумно предположить, что запускающим механизмом перехода в SmS является все же делокализация 4f-электронов с ионов Sm регулярной кристаллической решетки под давлением с их переходом, как в зону проводимости, так и на 5d-уровни, и приводящая к образованию в результате указанного процесса «сверхкритических» зародышей новой фазы. Однако фазовый переход в SmS носит не вполне канонический (по Мотту) характер, ибо одновременно с делокализацией 4f-электрона (с переходом в 6s-зону проводимости или на валентный 5d-уровень) уменьшается экранирование заряда ядра кóровой 4f-оболочкой, в результате чего покидающий ее электрон вновь затягивается на 4f-уровень, то есть переход не идет до конца – до валентного состояния Sm^{3+} , а стабилизируется в некотором промежуточном состоянии, флуктуируя между двумя целочисленными валентными состояниями с частотой $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

5.2. Процесс разрушения монокристаллов SmS при фазовом переходе металл-полупроводник под действием гидростатического сжатия

Согласно [14] после прохождения в монокристаллах моносulfида самария прямого фазового перехода под давлением $P=0.65 \text{ GPa}$ при комнатной температуре снижение давления до $\leq 0.1 \text{ GPa}$ вызывает обратный фазовый переход, сопровождающийся распространением в них многочисленных трещин вдоль направлений [100], приводящих к полному разрушению испытуемых образцов при атмосферном давлении. Последующие

исследования при гидростатическом сжатии монокристаллов SmS, синтезированных в лаборатории редкоземельных полупроводников ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, обнаружили некоторые отличия их свойств от таковых, использованных в [14]. Так, было установлено, что в зависимости от условий синтеза монокристаллы SmS в пределах области гомогенности обладали при нормальных условиях как полупроводниковым, так и металлическим характером проводимости (подробнее см. [23,34]). Их удельное электросопротивление могло в несколько раз превосходить таковое, характерное для монокристаллов, исследованных в [14]. Барический коэффициент электросопротивления $(R) B = \partial(\ln R) / \partial P$ и само критическое давление фазового перехода $P_{кр}$ образцов SmS существенным образом зависели от исходной концентрации свободных носителей тока [236]. Кроме того, в отличие от [14], монокристаллы допускали при комнатной температуре многократное циклирование по давлению с прохождением точек прямого и обратного фазовых переходов. Этот факт авторами публикации [236] не был отмечен ввиду его кажущейся на тот момент малозначимости, ибо, в конечном счете, все исследованные монокристаллы разрушались после определенного количества циклов. Изучение вопросов устойчивости высокобарической («металлической» или «золотой» [34]) фазы SmS в тонких поликристаллических пленках и в твердых растворах с трехвалентными редкоземельными металлами методами рентгеноструктурного анализа побудило вновь обратиться к упомянутому свойству монокристаллов SmS и предположить наличие зависимости их прочностной устойчивости при прохождении точек фазового перехода от степени совершенства образцов.

С целью проверки высказанного предположения были проведены исследования монокристаллов SmS с полупроводниковым типом проводимости и исходной концентрацией носителей тока $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Все испытуемые образцы SmS предварительно проходили рентгеноструктурный анализ и для них определялись: величина области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей, величины микродеформаций $\varepsilon = \Delta a / a$ (a -

постоянная решетки SmS) и исходное содержание «золотой» фазы в образце (в %). Критерием степени совершенства кристаллов SmS служила величина ОКР рентгеновских лучей, поскольку последняя показывает размеры областей образца, имеющих практически идеальную структуру, и, тем самым, является мерой его дефектности [238]. После аттестации образцы подвергались воздействию гидростатического давления до величины $P=0.71$ GPa, превышающей критическое давление фазового перехода полупроводник-металл в SmS. Цикл нагружения образцов давлением завершался снижением последнего до атмосферного. Далее образцы извлекались из камеры и вновь проходили рентгеноструктурный анализ, затем процесс воздействия давлением повторялся. Все исследования проводились при комнатной температуре $T=300$ K. В общем случае испытываемые образцы выдерживали без разрушения до девяти циклов нагружения.

Структурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 (θ - 2θ -сканирование, CuK_α -излучение). Процентное содержание металлической фазы SmS по отношению к основной - полупроводниковой - определялось из соотношений интенсивностей их пиков отражений (200) на дифрактограммах. Величины ОКР и микронапряжений определялись методом аппроксимации [281]; в качестве эталона использовался монокристаллический кремний. Более подробно методика расчета вышеуказанных параметров изложена в [282-285].

Рассмотрим полученные результаты, которые впервые были опубликованы в [A34]. На рис.5.4 а представлена зависимость массовой доли (M) металлической фазы SmS в полупроводниковой одного из образцов в зависимости от количества циклов нагружений (N). Исходная величина ОКР (L) в образце составляла ≈ 2390 Å, что характеризует достаточно хорошо сформированный монокристалл. Согласно проведенным ранее исследованиям величины ОКР для монокристаллов SmS укладываются в диапазон $1250\div 2500$ Å [238].

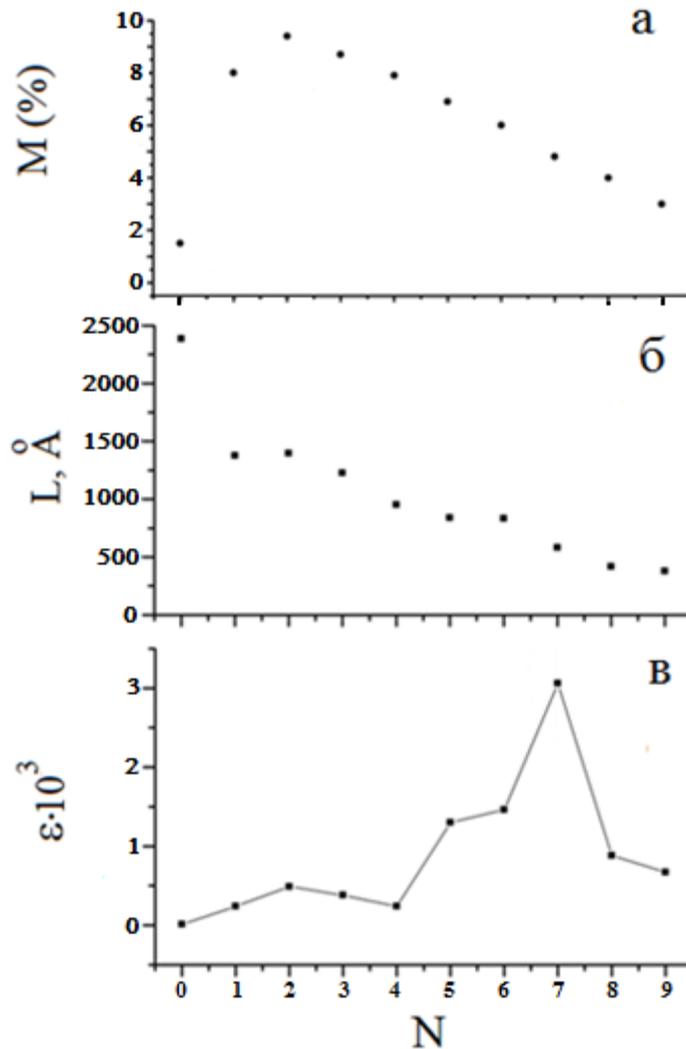


Рис.5.4. Экспериментальные зависимости [А34]:

а - массовой доли (M) металлической фазы в монокристалле полупроводникового SmS (в %);

б – области когерентного рассеяния рентгеновских лучей (L);

в – микродеформаций ϵ в зависимости от количества циклов нагружения монокристаллического образца SmS гидростатическим давлением (N).

Первоначально образец SmS имел включения металлической фазы на уровне $\approx 1.5\%$, наличие которых можно объяснить их образованием при выкалывании монокристалла из исходного слитка и манипуляциями с ним в процессе подготовки эксперимента.

После первого цикла нагружения образец покрылся сеткой трещин, а количество металлической фазы в нем увеличилось до 8%. Включения этой фазы отчетливо наблюдались на поверхности образца в оптический микроскоп. Величина ОКР при этом снизилась до $\approx 1380 \text{ \AA}$ (см. рис.5.4 б), а микродеформация кристаллической решетки ε несколько увеличилась (см. рис.5.4 в), что вполне объяснимо, если учесть появление в образце дислокаций несоответствия [286] и трещин в результате прямого и обратного фазовых переходов. Вершины трещин и дислокаций являются концентраторами механических напряжений и, следовательно, стабилизаторами металлической фазы SmS при нормальных условиях. Поскольку распространение трещин и дислокаций в образце стопорится наличием таковых, движущихся в перпендикулярном направлении, такое двухфазное состояние кристалла SmS с большим содержанием металлической фазы может сохраняться неопределенно долго.

Увеличение массовой доли металлической фазы SmS после второго нагружения до 9.4% свидетельствуют об увеличении количества концентраторов напряжений в испытуемом образце. Тот факт, что величина ОКР при этом не изменилась можно объяснить тем, что процесс разрушения образца на этом этапе не затронул мелкие достаточно совершенные монокристаллические области, в которых фазовые переходы прошли без нарушения структуры.

После третьего цикла нагружения величина ОКР уменьшилась и фактически подошла к нижней границе, за которой монокристалл уже не может существовать ($< 1250 \text{ \AA}$) [238]. Кроме того, дислокации и трещины стали проходить друг через друга, что привело к уменьшению концентраторов

напряжений и, следовательно, к уменьшению величины микродеформаций ε и количества металлической фазы M в образце (см. рис. 5.1 а, в).

Последующие циклы нагружений до 7-го включительно характеризуются уменьшением количества металлической фазы в образце, величины ОКР и ростом микродеформаций ε . После 7-го цикла величина микродеформаций превысила уровень $3 \cdot 10^{-3}$, что соответствует напряжениям, превышающим предел прочности кристалла SmS [51], и образцы начинают разрушаться. При этом визуально наблюдалось появление на образцах глубоких трещины, каверн, сколов, но, тем не менее, сохранялась их общая целостность.

В пределах 8-го и 9-го циклов образец продолжал разрушаться и этот процесс сопровождался дальнейшим уменьшением количества металлической фазы, величины ОКР и микродеформаций. На рис. 2 представлена фотография одного из испытываемых образцов после 9-го цикла нагружения. На фотографии можно видеть, как одна из трещин прошла поперек образца, не разрушив, однако, его полностью. После 10-го цикла образцы рассыпались в камере высокого давления на мельчайшие частицы.

Следует отметить, что величины ОКР с 4-го по 9-ый цикл нагружения оставались в пределах, характеризующих поликристаллическое полупроводниковое состояние SmS - $950 \div 380 \text{ \AA}$ [238,282]. Получить металлическую фазу SmS, устойчивую при атмосферном давлении, то есть достичь величин ОКР $\leq 250 \text{ \AA}$, обеспечивающих указанное состояние SmS, в эксперименте достичь не удалось.

В заключение хотелось бы обратить внимание на следующее обстоятельство. В работах [238,284] было установлено однозначное соответствие величины ОКР рентгеновских лучей в монокристаллах полупроводникового SmS концентрации примесных атомов Sm, являющихся донорами электронов проводимости: чем меньше величина ОКР, тем выше



Рис.5.5. Испытуемый образец SmS после девятого цикла нагружения гидростатическим давлением $P=0.71$ GPa [A34].

концентрация доноров и, значит, выше концентрация свободных носителей заряда. В работе [14] изучались монокристаллические образцы с высокой электропроводностью и, следовательно, с большим количеством дефектов. По-видимому, они имели размеры ОКР существенно ниже, чем в рассматриваемом случае. Из рис.5.4 б следует, что чем меньше исходная величина ОКР, тем меньшее количество циклов нагружения может выдержать образец. Таким образом, образцы, исследованные в более ранних работах, должны были выдерживать гораздо меньшее количество циклов нагружения (если верить [14], то вплоть до одного).

5.3. Механизм стабилизации металлической модификации $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ при фазовом переходе полупроводник-металл под давлением

Одним из механизмов стабилизации СПВ ионов Sm в его халькогенидах является, как это было отмечено в гл. I, допирование указанных соединений ионами трехвалентных РЗМ, то есть образование твердых растворов типа $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x^{3+}\text{S}$. Известно, например, что составы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($0,13 \leq x \leq 0,15$) переходят в состояние с ПВ ионов Sm (далее для удобства изложения будем называть эту фазу «металлической») при гидростатическом сжатии и остаются в нем при снятии давления неопределенно долгое время (согласно нашим данным не менее 30 лет). Возникает закономерный вопрос о механизме стабилизации металлической фазы после фазового перехода.

В работе [284] показано, что электрические параметры полупроводниковых соединений на основе SmS при одинаковости химического состава зависят в первую очередь от размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР). Там же показана возможность влиять на электрические параметры путем изменения величины ОКР, что открывает новые технологические возможности при изготовлении полупроводниковых структур на основе указанного соединения. В другой работе [283] было установлено, что фазовый переход полупроводник–металл, происходящий в приповерхностном слое образцов при их полировке, связан с

уменьшением величины ОКР в результате указанного процесса. Не совсем ясно, однако, что первично – фазовый переход или изменение ОКР. Дело в том, что в процессе полировки могут возникать давления, превышающие критическое давление фазового перехода полупроводник–металл в SmS ($P_{cr} = 0.65$ GPa), и за счет этого концентрация электронов проводимости n должна стать выше характерного для точки фазового перехода критического значения $n_{cr} \sim 10^{20}$ см⁻³. С другой стороны, согласно [284], величины $n > n_{cr}$ могут возникнуть и вследствие уменьшения ОКР, так как в процессе полировки происходит интенсивное разрушение материала, что закономерно ведет к уменьшению ОКР. Ионы самария, занимающие места в подрешетке серы («дефектные» ионы Sm) и ответственные за возникновение примесных донорных уровней $E_i = (0.03 \div 0.05)$ eV, а, следовательно, и за величину n , располагаются на границах ОКР [237], поскольку сами же ее формируют. Уменьшение ОКР ведет к повышению n . При этом, согласно расчетам [237], $n > n_{cr} \sim 10^{20}$ см⁻³ может быть достигнута при размерах ОКР менее 300 Å, а в соответствии с экспериментальными данными [285] переход SmS в металлическое состояние происходит при величинах ОКР, лежащих в интервале 215 ÷ 300 Å. Таким образом, металлическая фаза SmS может возникнуть в результате одного только уменьшения ОКР. Для того, чтобы выяснить как реально происходит процесс фазового перехода необходимо было провести специальные исследования [A35].

Известно [34], что характерная величина давления фазового перехода для образцов Sm_{1-x}Gd_xS с составами, близкими к критическому ($x \sim 0,15$), составляет $P \leq 0.18$ GPa. До сжатия образцы имеют черный цвет («черная» фаза), после сжатия их цвет меняется и становится золотисто-желтым (металлическая или «золотая» фаза). Следует отметить, что металлическая фаза сохранялась не только на поверхности, но и внутри образца: при раскалывании образца поверхности сколов также были золотисто-желтыми. Изменялись также и электрические свойства образцов. На рис.5.6

представлены температурные зависимости удельного электросопротивления образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{S}$ до и после фазового перехода [A35].

Фазовое превращение, судя по представленным данным, можно характеризовать как переход от сильно вырожденного полупроводника к металлу (см. таблицу 5.1).

Таблица 5.1. Экспериментальные и расчетные данные для основных фаз «черного» и «золотого» образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{S}$.

Образец	$a, \text{Å}$	$\beta_{200}, 10^{-3} \text{ rad}$	$\beta_{800}, 10^{-3} \text{ rad}$	$L, \text{Å}$	$\Delta a/a \cdot 10^{-3}$	V	$n_{\text{calc}}, \text{cm}^{-3}$	$n_{\text{exp}}, \text{cm}^{-3}$
«Черный»	5.901	0.35	7.45	~3000	0.67	0,012	$2.9 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{21}$
«Золотой»	5.684	2	38	650	1.88	0,052	$3.6 \cdot 10^{21}$	$\sim 10^{22}$

Далее было проведено рентгеноструктурное исследование образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{S}$ до и после фазового перехода. При этом изучалось изменение постоянной кристаллической решетки a , размеров ОКР L и микронапряжений $\Delta a/a$. Дифрактометрические экспериментальные данные получены на аппарате ДРОН-2 (CuK_α -излучение). Запись рентгенограмм образцов до и после сжатия проводилась в одинаковых условиях. Истинное уширение β отражений (200) и (800) определялось методом аппроксимации [282]. В качестве эталона использовался монокристаллический Si. Отражения (200) основных фаз образцов и (111) эталона удовлетворительно аппроксимируются функцией вида $(1 + bx^2)^{-1}$. Для аппроксимации отражений (800) образцов и (333) эталона более подходит функция вида $(1 + kx^2)^{-2}$. Рассчитанные величины истинных уширений β_{200} и β_{800} для отражений (200) и (800) соответственно использовались для вычисления размеров ОКР

$$L = \frac{\lambda}{\beta_{200} \cdot \cos \theta_{200}}, \quad \lambda = 1.392 \text{ Å}, \quad (5.1)$$

$$\text{и микронапряжений } \frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta_{200}}{4 \text{tg} \theta_{800}}. \quad (5.2)$$

Результаты представлены в таблице вместе со значением доли дефектного вещества на границах ОКР V [285]:

$$V=1 - \left(\frac{L - 2a}{L}\right)^3, \quad (5.3)$$

величинами параметров кристаллической решетки основных фаз a и концентрациями свободных носителей n_{calc} и n_{exp} в образцах до сжатия («черный») и после («золотой»).

На рис.5.7 приведены дифрактограммы «черного» и «золотого» образцов. На дифрактограмме «черного» образца (штриховая линия) помимо отражения (200) основной полупроводниковой фазы присутствует пик (200) металлической фазы ($2\theta \approx 28.36^\circ$, $a \approx 5.684 \text{ \AA}$), ее процентное содержание относительно основной фазы $\sim 2.5\%$, $L \approx 265 \text{ \AA}$. Максимальная интенсивность «металлического» пика наблюдается при максимальной интенсивности пика основной фазы, то есть включения металлической фазы ориентированы так же, как и основная «черная» фаза. На дифрактограмме «золотого» образца (сплошная линия) видно, что основной становится металлическая фаза.

Из полученных результатов прежде всего следует, что уменьшение ОКР наступает вследствие фазового перехода, а не наоборот. Из данных таблицы 5.1 видно, что после приложения давления и последующего фазового перехода полупроводник-металл величина ОКР уменьшается более чем в 4 раза. Такое уменьшение размеров областей кристаллов с идеальной структурой кристаллической решетки (ОКР) может являться следствием некоторой несинхронности перехода в металлическое состояние по объему образца при достижении критического давления, приводящей к появлению дислокаций несоответствия вследствие разницы в величинах a в полупроводниковой («черной») и металлической («золотой») фазах. По-видимому, аналогичная картина имеет место и при полировке SmS алмазной пастой: в областях под крупинками алмаза возникают давления выше критического для фазового перехода полупроводник-металл, и материал локально переходит в металлическое состояние, что ведет к возникновению дислокаций, других дефектов и уменьшению ОКР.

Из данных таблицы следует также, что после фазового перехода повы-

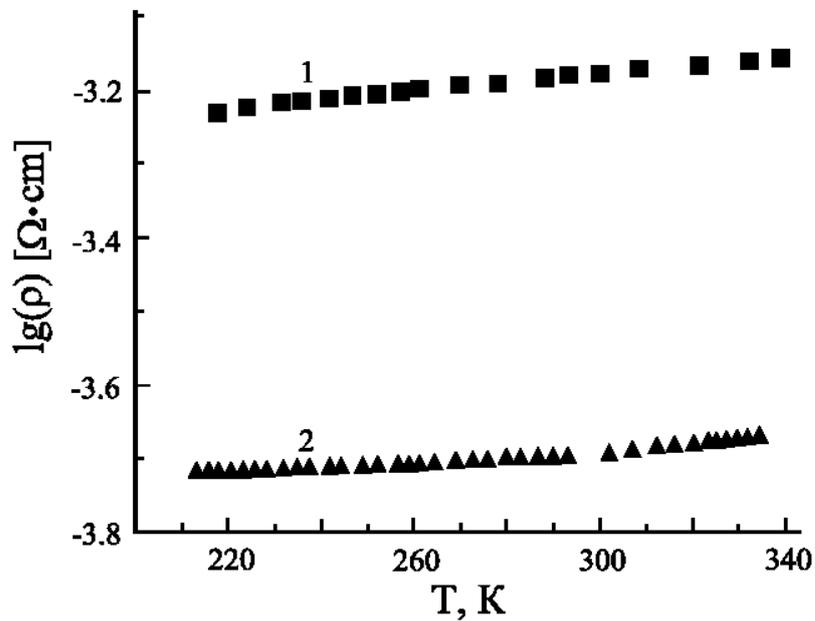


Рис.5.6. Зависимость удельного сопротивления (ρ) образцов $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ от температуры: 1 - до гидростатического сжатия; 2 - после гидростатического сжатия [A35].

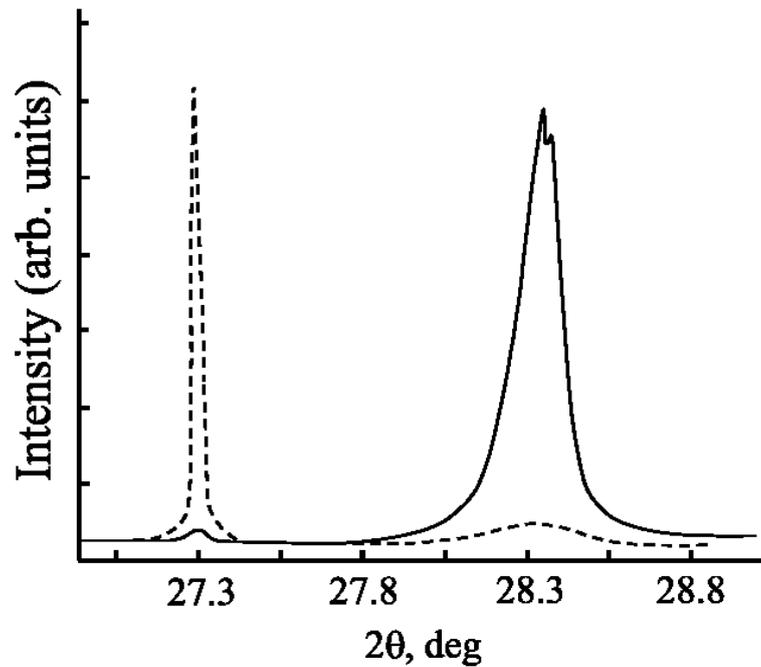


Рис.5.7. Дифрактограммы образца $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ до (штриховая) и после гидростатического сжатия (сплошная линия) [A35].

шаются величины микронапряжений (почти в 3 раза). Причина этого та же, что приводит к возникновению дислокаций. Однако микронапряжения (напряжения второго рода) не изменяют удельный объем вещества [281]. В материалах на основе SmS изменение логарифма концентрации электронов проводимости пропорционально изменению удельного объема, следовательно, такие напряжения не приводят к изменению n . Поэтому они не влияют на процессы достижения значения n_{cr} при фазовом переходе под давлением и сохранения закритических значений n после снятия давления (сохранение металлической фазы).

Рассмотрим степень дефектности «черной» и «золотой» фаз $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$ и ее связь с концентрацией электронов проводимости. Если считать, что каждый ион Gd^{3+} дает в зону проводимости один дополнительный электрон, то их вклад в величину n составит $x \cdot N = 0.15 \cdot 1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} = 2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (N - концентрация ионов металла в соединении). При фазовом переходе все «дефектные» ионы самария также дают по одному электрону в зону проводимости ($n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [27]). Отсюда следует, что вклад таких ионов самария в величину концентрации электронов проводимости в $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$ составит $V \cdot N = 0.012 \cdot 1.8 \cdot 10^{22} = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В таком случае для данного состава $n \approx N(x + V) = 2.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что и соответствует экспериментально полученной величине $n \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Аналогичным образом, используя значение V из таблицы, можно оценить гипотетическую величину n , которая была бы у «золотого» образца, если бы он не перешел в металлическое состояние (ионы самария, находящиеся в регулярных узлах кристаллической решетки, остались бы в двухвалентном состоянии): $n = N(0.15 + 0.052) = 3.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, для твердых растворов при $x = 0.15$ величина n_{cr} находится в интервале $(2.9 \div 3.6) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Для составов $Sm_{1-x}Gd_xS$ при $0 < x < 0.15$ наблюдается увеличение n_{cr} при увеличении x .

Из полученных результатов можно сделать вывод, что в случаях возникновения в материалах на основе SmS стабильной во времени металлической фазы ответственность за ее появление несет приложенное

давление, а за стабилизацию - уменьшение величин ОКР, то есть увеличение степени дефектности материала. Дислокации, междоузельные включения, вакансии, внедрения чужеродной фазы, формирующие границы ОКР препятствуют, при нормальных условиях, прохождению обратного фазового перехода из «золотой» в «черную» фазу твердого раствора $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$.

5.4. Влияние гидростатического давления на электросопротивление составов системы твердых растворов $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$

Структурные, электрические, гальваномагнитные и магнитные свойства системы $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ изучались в работах [93,97,104,287-289]. При этом было показано, что при изменении x в этой системе можно выделить пять областей составов, в которых исследованные физические параметры обладают специфическими характеристиками (см. таблицу 5.2 и рисунок 5.8).

Одним из наиболее интересных особенностей указанной системы является отличие свойств атомов Tm в областях I и II, что приводит к резкому изменению характера зависимости постоянной решетки от состава, $a(x)$ (рис.5.8), концентрации носителей заряда $n(x)$, а также вида температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ при $x = 0.84$ (переход из области I в область II).

Согласно всем экспериментальным данным, как это было показано в [104], валентность Sm в областях I и II равна 2+. Иначе обстоит дело с валентностью Tm. Из данных по сдвигу рентгеновских K-линий и анализа рентгеновских L_{III} -спектров поглощения следует, что в областях I и II Tm имеет валентность 3+ [104]. Однако из данных по зависимостям $a(x)$ (рис.5.8), $n(x)$ и из полупроводникового характера поведения $\rho(T)$ можно заключить, что валентность Tm равна 2+ в области I и 3+ в области II [104,А36].

Различие значений валентности Tm в области I, полученных в результате их определения по различным методикам, объяснялось в [97] с помощью модели связанного донорного центра. Согласно этой модели, электрон уходит с внутренней f-оболочки иона Tm^{2+} (методики, определяющие заряд иона Tm,

Таблица 5.2. Характеристика различных областей составов в системе

Область	Интервал значений x	Физическая характеристика области	Валентность Sm
I	$0.84 \leq x \leq 1.0$	Ионы Tm^{v+} образуют связанные донорные центры, что приводит к их эффективной валентности $v=2+$; $\partial\rho/\partial T < 0$; по сдвигу К-линий, L_{III} -спектрам - $v=3+$	2+
II	$0.75 \leq x \leq 0.84$	Разбавленная Кондо-система. Кондо-примесь - ионы Tm^{3+}	2+
III	$0.3 \leq x \leq 0.75$	То же	Переменная валентность 2.6+
IV	$0.1 \leq x \leq 0.3$	Разбавленная Кондо-система. Постепенный переход к концентрированной Кондо-системе. Кондо-примесь - ионы Tm^{3+}	Переменная валентность $\geq 2.6+$ с постепенным переходом к валентности 3+
V	$0 \leq x \leq 0.1$	Концентрированная Кондо-система. Валентность ионов Tm $v=3+$	3+

дают валентность 3+) и связывается в примесное состояние, что приводит при интерпретации ряда свойств к заключению о валентности Tm – 2+. Далее такую валентность будем называть эффективной. С ростом концентрации ионов Tm при $x < 0.84$ (область II) происходит перекрытие волновых функций донорных центров тулия и образуется примесная зона с металлическим характером зависимости $\rho(T)$. В этой области составов валентность Tm, определенная с помощью различных методов (из L_{III} -спектров, по сдвигу рентгеновских К-линий, из зависимости $a(x)$, $n(x)$), равна 3+ [104]). При переходе из области II в область III (при $x = x_{crit}$) в системах $Ln_{1-x}Sm_xS$ (Ln - редкоземельный элемент) происходит электронный фазовый переход (ЭФП) с изменением валентности Sm от целочисленной (Sm^{2+}) к дробной ($Sm^{2.6+}$), что сопровождается переходом к чисто металлической концентрации электронов проводимости ($n > 10^{22} \text{cm}^{-3}$). Для составов с $x > x_{crit}$ (для $Tm_{1-x}Sm_xS$ $x_{crit} = 0.75$)

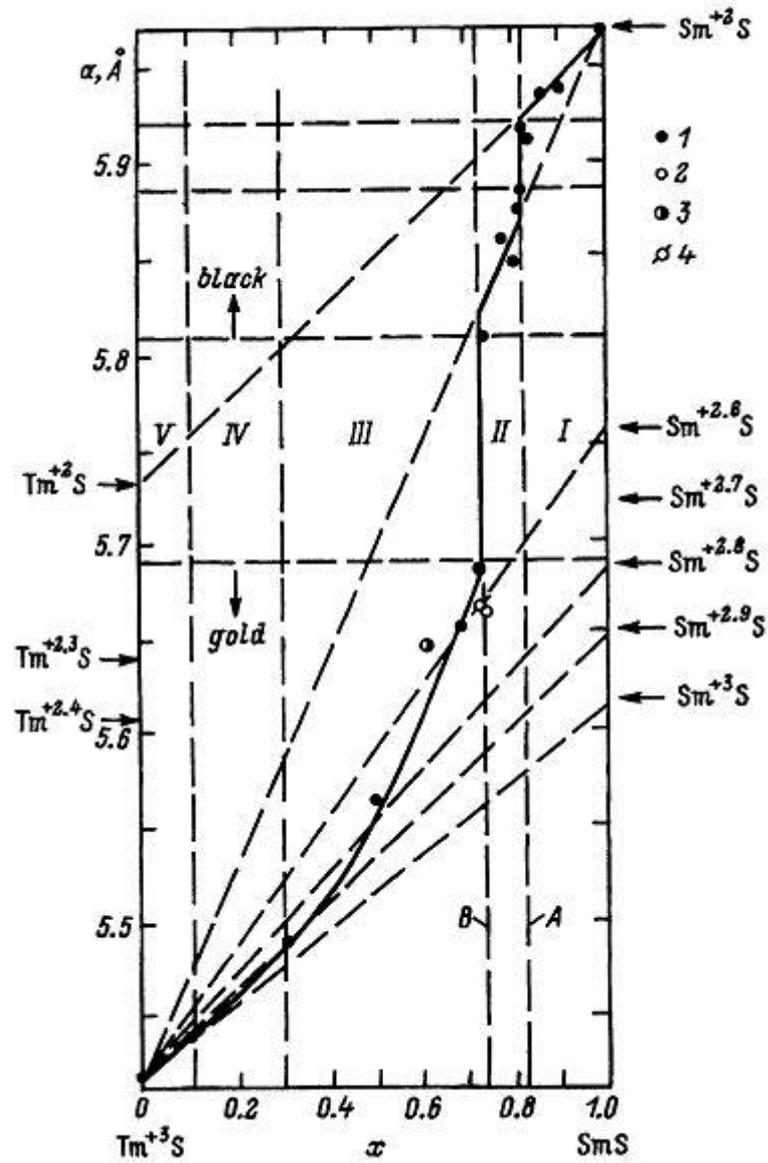


Рис.5.8. Зависимость постоянной решетки от состава $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $T=300\text{ K}$ [A36]

– точки и цифры 1-5 соответствуют номерам составов, приведенных в тексте.

ЭФП такого типа можно вызвать приложением гидростатического давления. Величина давления P_{crit} , при котором происходит ЭФП, зависит от концентрации примеси $(1 - x)$ и от характера ее физического состояния (заряда, радиуса иона и т.д.) в решетке SmS [34]. Можно было попытаться получить информацию о состоянии Tm в областях I и II системы $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ путем измерения зависимости $P_{\text{crit}}(x)$ и сравнения ее с аналогичными зависимостями в составах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ с разными ионами лантаноидов. С этой целью было проведено измерение $\rho(P)$ четырех составов из системы $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$: 1 - с $x = 0.90$ ($n = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), 2 - с $x = 0.84$ ($2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), 3 - с $x = 0.80$ ($n = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) и 4 - с $x = 0.76$ ($n = 7.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) [288]. Составы с $x = 0.90$ и 0.84 попадают в область I, а с $x = 0.80$ и 0.76 - в область II (см. таблицу и рис.5.9).

На рис.5.9 приведена зависимость $\rho(P)/\rho(P=0)$ для исследованных образцов. Во всех составах (за исключением образца с $x = 0.76$) обнаружены резкие фазовые переходы при определенном значении P_{crit} . Для сравнения на рис.5.9 штриховой линией приведены данные $\rho(P)/\rho(P = 0)$ для SmS [288]. По характеру зависимости результаты для полупроводникового SmS близки к таковым для составов системы $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$, относящихся к области I ($x = 0.9$ и 0.84).

На рис.5.10 суммированы литературные данные для зависимости $P_{\text{crit}}(x)$ для двух групп систем твердых растворов на основе SmS. К первой группе (назовем ее группой A) относятся системы, у которых примесный ион и ион матрицы имеют одинаковую валентность $2+$: $\text{Sm}_x^{2+}\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{S}$, $\text{Sm}_x^{2+}\text{Ca}_{1-x}^{2+}\text{S}$, $\text{Sm}_x^{2+}\text{Yb}_{1-x}^{2+}\text{S}$). У системы второй группы (назовем ее группой B) примесный ион имеет валентность $3+$, а ион матрицы - $2+$: $\text{Sm}_x^{2+}\text{Y}_{1-x}^{3+}\text{S}$, $\text{Sm}_x^{2+}\text{Cd}_{1-x}^{3+}\text{S}$). Для SmS $P_{\text{crit}} = 0.65 \text{ GPa}$. При замещении части ионов Sm ионами Ln наблюдается следующая закономерность: для составов группы A при всех значениях x $P_{\text{crit}}(\text{группы A}) > P_{\text{crit}}(\text{SmS})$ и, наоборот, для составов

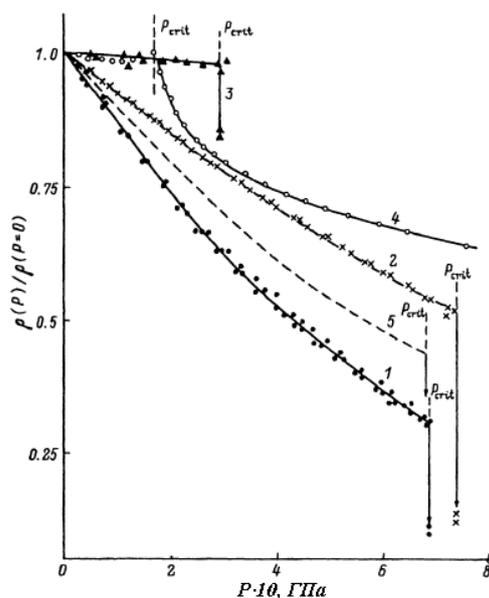


Рис.5.9. Зависимость относительной величины удельного электропротивления $\rho(P)/\rho(P=0)$ от x для ряда составов системы $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $T=300$ К
 x : 1 – 0.9; 2 – 0.84; 3 – 0.80; 4 – 0.76; 5 – 1.0 [А36].

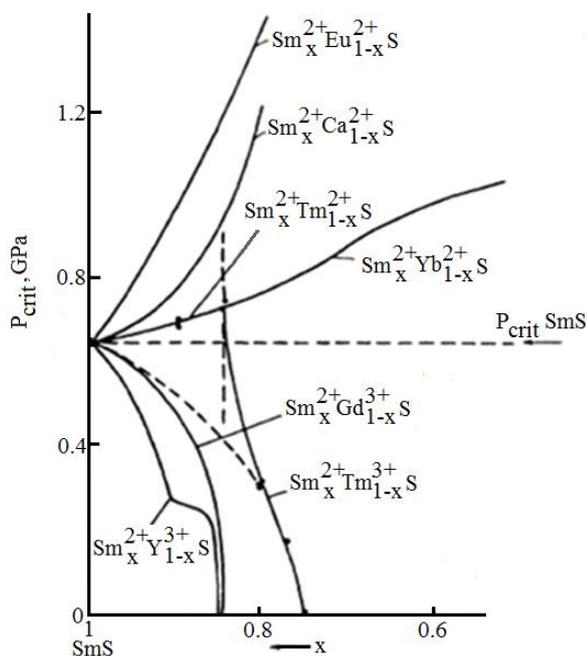


Рис.5.10. Зависимость критического давления ЭФП от состава для ряда систем твердых растворов [А36]:

$Sm_x^{2+}Eu_{1-x}^{2+}S$; $Sm_x^{2+}Ca_{1-x}^{2+}S$ и $Sm_x^{2+}Yb_{1-x}^{2+}S$ [88];

$Sm_x^{2+}Y_{1-x}^{3+}S$, $Sm_x^{2+}Cd_{1-x}^{3+}S$ [290];

$Sm_x^{2+}Tm_{1-x}S$ - данные согласно рис.5.9.

группы В для всех значений x P_{crit} (группы В) $< P_{\text{crit}}$ (SmS).

Точками на рис.5.10 представлены экспериментальные результаты для $P_{\text{crit}}(x)$ $Tm_{1-x}Sm_xS$, полученные из данных рис.5.9. Оказалось, что $P_{\text{crit}}(x)$ для составов из области I попадают в группу А, а для составов из области II - в группу В. На основании этого можно сделать заключение, что эффективная валентность ионов Tm в составах с $x = 0.9$ и 0.86 равна $+2$ ($Tm_{1-x}^{+2}Sm_x^{+2}S$ на рис.5.10), а в составах с $x = 0.8$ и 0.76 равна $+3$ ($Tm_{1-x}^{+3}Sm_x^{+3}S$ на рис.5.10).

На рис.5.11 сведены данные о валентности Tm, полученные по сдвигу рентгеновских К-линий и L_{III} -спектров поглощения (рис.5.11 а), а также из $a(x)$, $n(x)$ и выводов настоящего исследования (рис.5.11 б). Таким образом, предложенная методика определения эффективной валентности примесей L_n в SmS по зависимостям $P_{\text{crit}}(x)$ дает величину эффективной валентности Tm, равную $2+$ в области I и $+3$ в области II.

Отсюда можно также сделать вывод о том, что воздействие гидростатического давления до $P = 0.8$ GPa на исследованные составы $Tm_{1-x}^{2+}Sm_x^{2+}S$ в области I не влияет на валентные состояния связанных донорных центров, образованных примесными ионами тулия.

5.6. Выводы главы V

1. Запускающим механизмом фазового перехода в SmS под давлением может служить стимулированное высоким давлением уменьшение энергии активации 4f-электронных состояний регулярной кристаллической решетки, тепловая ионизация электронов с которых запускает фазовый переход. В результате уменьшения катионных радиусов в соединении образуется новая фаза. Однако при этом процесс не идет до реализации трехвалентного состояния катионов Sm: делокализация одного 4f-электрона частично снимает экранирование ядерного взаимодействия с электронами проводимости, что вновь затягивает свободный электрон в локализованное 4f-состояние. Конечным результатом такого фазового превращения является стабилизация со-

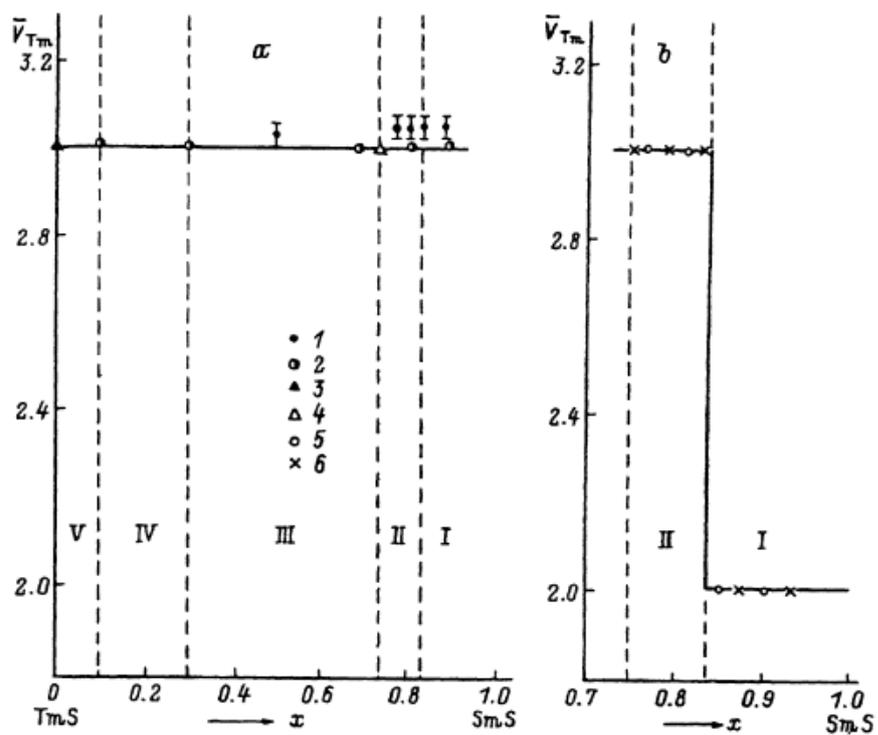


Рис. 5.11. Валентное состояние Tm в $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $T=300$ К [A36]

1 - данные [97]; 2 - [289]; 4 - [291]; 5 - [A36]; 6 - [104].

стояния промежуточной валентности катионов.

2. Установлено, что в результате обратного изоморфного фазового перехода в SmS из высокобарической фазы в стабильную при нормальных условиях, проходящего в изотермических условиях комнатной температуры в результате снижения гидростатического давления на образец до атмосферного, сохраняется состояние переменной валентности части катионов. Массовая доля ионов самария, находящихся в СПВ, может достигать 9.4 %. Возможными механизмами стабилизации СПВ катионов являются концентраторы напряжений в образце: дислокации, трещины, границы кристаллитов.

3. Стабилизация высокобарической фазы твердого раствора обусловлена при нормальных условиях избыточным лапласовским давлением границ кристаллитов на катионы Sm , расположенные в объеме последних.

4. Обнаружена немонотонная зависимость критического давления фазового перехода при гидростатическом сжатии в твердых растворах $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ от состава допирующей компоненты Tm_{1-x} . Эффективная валентность катионов тулия в области составов $0.84 \leq x \leq 1.0$ равна $2+$. В области более разбавленных твердых растворов ($0 \leq x \leq 0.84$) валентность ионов тулия равна $3+$. Воздействие гидростатического давления до $P = 0.8$ GPa на твердые растворы $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ в области составов $0.84 \leq x \leq 1.0$ не влияет на валентные состояния связанных донорных центров, образованных примесными ионами тулия.

ГЛАВА VI

Исследование тензо- и барорезистивного эффектов и зонной структуры тонких поликристаллических пленок полупроводниковых моносουλфидов самария и европия под действием всестороннего сжатия.

Полупроводниковый моносουλфид самария и твердые растворы на его основе превосходят по своим параметрам все существующие материалы, используемые в тензорезисторных датчиках механических величин [183]. Тензо- и барорезисторы, изготовленные из них, отличаются рекордной чувствительностью, широким диапазоном рабочих температур, высокой радиационной стойкостью и могут использоваться для изготовления датчиков различных механических величин: деформаций, давлений, сил, моментов, и т.п. [183, А37-А39]. Для решения указанных задач наиболее рациональным представляется применение пленочной технологии.

Впервые результаты исследований влияния гидростатического давления на электросопротивление тензо- и барорезисторов на основе тонких поликристаллических пленок SmS, выращенных на подложках из различных материалов, были представлены в тезисах докладов к конференциям [292,293]. В этих работах были приведены основные характеристики указанных тензо- и барорезисторов, а именно: электросопротивление (R), температурный коэффициент сопротивления (ТКС или β), коэффициенты тензо- и барочувствительности (K и B), а также температурный и барический диапазоны эксплуатации, определенные на тот момент.

Чувствительный слой тензо- и барорезисторов представлял собой поликристаллическую пленку моносулфида самария толщиной $0.2 \div 0.8 \mu\text{m}$ без каких-либо допирующих примесей. В качестве подложки применялось стекло или фольга из нержавеющей стали с изолирующим диэлектрическим слоем SiO. Подобные структуры могут быть использованы как в режиме тензо-, так и барорезисторов. Их тензочувствительность и электросопротивление можно изменять в широких пределах ($20 < K < 140$; $10 < R < 10^4 \Omega$). Такая возможность связана с наличием широкой области гомогенности SmS в сторону

избытка самария (от 50 до 54 ат.%). Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) наиболее чувствительных тензорезистосторов при $K=120\div 130$ равен -0.006 K^{-1} в климатическом интервале температур. Тензорезисторы с минимальной чувствительностью обладали, однако, и минимальным значением ТКС $\beta = -0.0003 \text{ K}^{-1}$ при $K=20$. При повышении температуры ТКС резисторов на металлических подложках постепенно уменьшался до нуля и менял свой знак, так, что при $+120^\circ\text{C} < T < +150^\circ\text{C}$ ТКС был равен $\pm 0.0001 \text{ K}^{-1}$. Эти данные были получены при испытаниях тензорезисторов, приваренных к градуировочной балке из стали 30ХГСА. Стабильность выходного сигнала при этом не уступала стабильности сигнала металлических тензорезисторов.

В режиме барорезисторов пленки испытывались на стеклянной и металлической (X18Н10Т) подложках и имели ТКС $\approx 0.003 \text{ K}^{-1}$ и $\approx -0,0017 \text{ K}^{-1}$, соответственно. При этом их электросопротивление не превышало $500\pm 50 \text{ }\Omega$, а барический коэффициент сопротивления $B = \partial \ln R / \partial P$ ¹⁴⁾ был равен $-2.3 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$ - на стекле и $-1.3 \cdot 10^{-1} \text{ МПа}^{-1}$ - на металле. Температурный коэффициент чувствительности в интервале температур $0\div 100^\circ\text{C}$ составлял $-4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Последующие исследования по указанной тематике были направлены на:

- 1) изучения влияния материала подложки (носителя) на электрические характеристики пленок SmS;
- 2) исследование влияния высоких давлений на процессы электропереноса в тонких пленках моносulfида самария;
- 3) уточнение строения зонного спектра SmS в пленках и его эволюции под

¹⁴⁾ Условимся далее использовать этот термин только для характеристики технических изделий. Для теоретического описания процессов электропереноса под давлением будем употреблять (дань традиции) тождественный термин - коэффициент пьезосопротивления всестороннего сжатия P_g .

действием всестороннего сжатия;

- 4) уточнение термического и барического пределов эксплуатации тензо- и барорезисторов на основе тонких пленок SmS;
- 5) разработку методов неразрушающего контроля величины коэффициента тензочувствительности тонкопленочных тензорезисторов на основе SmS;
- 6) изучение тензо- и барорезистивного эффектов в тонких пленках изоэлектронного аналога SmS - моносulfида европия (EuS).

6.1. Барорезистивный эффект в тонких пленках SmS, выращенных на подложках (носителях) из различных материалов

Датчик давления на основе SmS конструктивно представляет собой тонкую поликристаллическую пленку, сформированную на жесткой подложке из стекла, сапфира и т.п., то есть барорезистор, который меняет свое электросопротивление под действием деформации, вызванной гидростатическим сжатием (см. рис.6.1 [A40]).

Одним из параметров, характеризующим чувствительность барорезисторов к изменению давления, является коэффициент пьезосопротивления гидростатического сжатия

$$\Pi_g = -(\partial\sigma/\partial P)/\sigma = -\partial\ln\sigma/\partial P = -(\partial n/\partial P)/n - (\partial u_d/\partial P)/u = \Pi_{gn} + \Pi_{gu_d}, \quad (6.1)$$

где σ - удельная проводимость испытуемого полупроводника, P - давление, n - концентрация свободных носителей тока, u_d - их дрейфовая подвижность, Π_{gn} и Π_{gu_d} - концентрационная и подвижностная составляющие указанного параметра [294].

Коэффициент пьезосопротивления гидростатического сжатия Π_g барорезистора, изображенного на рис.6.1, должен, очевидно, существенным образом зависеть не только от параметров полупроводниковой пленки, но и от механических свойств подложки: ее упругих постоянных и ориентации кристаллографических осей относительно базисных направлений датчика (оси [1], [2], [3]), если подложка вырезается из монокристаллического материала.

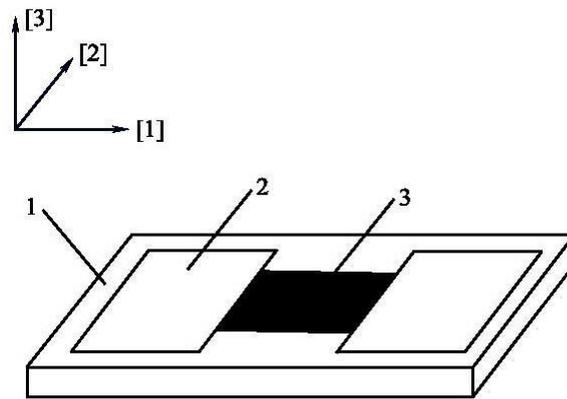


Рисунок 6.1. Пленочный барорезистор на основе SmS [A40]

1 - носитель; 2 - металлические контактные площадки; 3 - полупроводниковый тензочувствительный слой.

Представляет практический интерес установить характер зависимости P_g от упругих характеристик подложки. С этой целью определим деформации, возникающие под действием гидростатического сжатия в полупроводниковом слое барорезистора (см.[А40, А41]).

В условиях всестороннего сжатия давлением P компоненты тензора деформации монокристаллической подложки с произвольно ориентированными кристаллографическими осями относительно базисных направлений датчика можно представить в виде:

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijki} \cdot \Delta_{kl} = -P \cdot (s_{ij11} + s_{ij22} + s_{ij33}), \quad (6.2)$$

где s_{ijki} - компоненты тензора упругой податливости \hat{s} материала подложки, $\Delta_{kl} = -P \cdot \delta_{ij}$ - компоненты шарового тензора гидростатического сжатия; δ_{ij} - символ Кронекера (единичный шаровой тензор) [295]. Индексы i, j, k, l пробегает значения 1, 2, 3; по повторяющимся индексам проведено суммирование. В матричной форме записи выражение (6.2) может быть представлено в виде:

$$\varepsilon_i = -P \cdot (s_{i1} + s_{i2} + s_{i3}). \quad (6.3)$$

Напыленная на подложку барорезистора пленка SmS является изотропным материалом, поскольку представляет собой конгломерат кристаллитов с хаотически ориентированными кристаллографическими осями относительно базисных направлений датчика (см. рис.6.2).

Для изотропной пленки тензор модулей упругой податливости имеет всего две независимые компоненты \bar{s}_{1111}^{SmS} и \bar{s}_{1122}^{SmS} (в матричной форме записи - \bar{s}_{11}^{SmS} и \bar{s}_{12}^{SmS} , соответственно). Эти компоненты удобнее записать через технические характеристики материала [296]:

$$\bar{s}_{11}^{SmS} = 1/\bar{E}_{SmS}^{10}; \quad -\bar{s}_{12}^{SmS} / \bar{s}_{11}^{SmS} = \bar{\nu}_{SmS}; \quad \bar{s}_{44}^{SmS} = 2 \cdot (\bar{s}_{11}^{SmS} - \bar{s}_{12}^{SmS}) = 1/\bar{G}_{SmS},$$

где \bar{E}_{SmS}^{10} , $\bar{\nu}_{SmS}$ и \bar{G}_{SmS} - усредненные по всем неэквивалентным кристаллографическим направлениям модуль Юнга пленки, коэффициент Пуассона и модуль сдвига, соответственно. С учетом изложенного, компоненты тензора

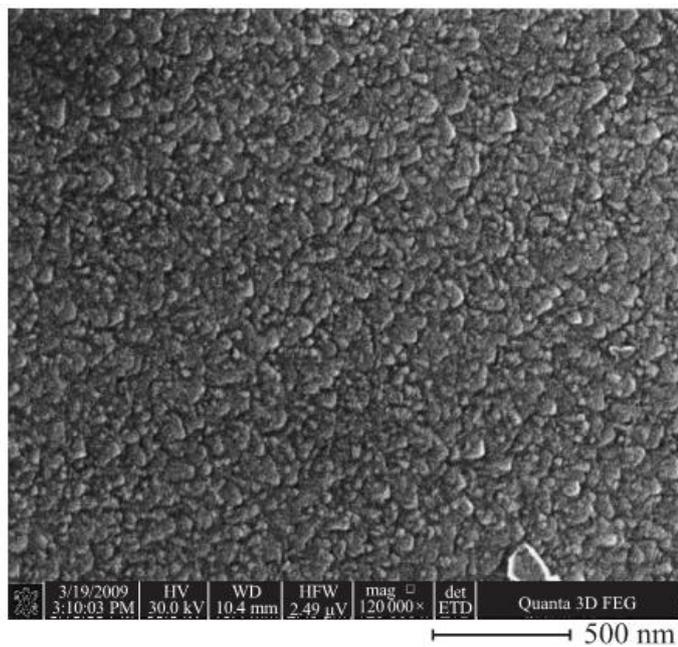


Рис.6.2. Изображение поверхности тонкой пленки SmS, полученное во вторичных электронах методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения с полевой эмиссией, увеличение $\times 120\,000$ [286].

деформации $\hat{\varepsilon}$ тонкой поликристаллической пленки SmS можно представить в виде матрицы:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & -\frac{P}{E_{SmS}^{10}}(1-2\nu_{SmS}) \end{pmatrix}, \quad (6.4)$$

Основанием для определения компонент тензора $\hat{\varepsilon}$ через компоненты тензора деформации подложки ε_{ij} , модуль Юнга и коэффициент Пуассона пленки в виде (6.4) служат следующие соображения: 1) тонкая пленка жестко связана с подложкой, и деформация последней вносит вклад в деформацию пленки по всем направлениям; 2) на пленку в направлении [3] (см. рис.6.1) дополнительно действует сжимающее напряжение $-P$, которое односторонне деформирует пленку.

В монокристаллах E^{10} , ν_{11} и G анизотропны и их величины существенным образом зависят как от направления действия приложенных к кристаллу сил, так и от выбранных в нем кристаллографических осей. Для кубической сингонии, к которой относится кристаллическая структура SmS [296]:

$$(E_{\bar{1}}^{10})^{-1} = s_{11} - 2 \cdot (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}) \cdot Q = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} + \frac{(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}{c_{44}(c_{11} - c_{12})} \cdot Q, \quad (6.5)$$

где $Q = (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)$, l_1, l_2, l_3 - направляющие косинусы между кристаллографическими осями и произвольным направлением в кристалле, задаваемым единичным вектором $\bar{1}$; c_{11} и c_{12} - компоненты тензора модулей упругости \hat{c} , записанные в матричной форме; тензоры \hat{s} и \hat{c} взаимно обратны, то есть, $s_{ij}c_{jk} = c_{ij}s_{jk} = (1/2)(\delta_{ik} + \delta_{ki})$ или в тензорной форме записи: $s_{ijpq}c_{pqkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$.

Коэффициент Пуассона определяется следующим выражением [296]:

$$\nu_{\bar{1}\bar{1}} = (1 - E_{\bar{1}}^{10} / 3K) / 2, \quad (6.6)$$

где $K = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$ - модуль всестороннего сжатия.

Вычислим усредненный по всем неэквивалентным направлениям в кристалле SmS модуль Юнга. С этой целью направляющие косинусы

единичного вектора $\bar{1}$, задающего произвольное направление в кристалле, выразим через тригонометрические функции углов в выбранных кристаллографических осях кристаллита (см. рис. 6.3).

Тогда:

$$Q = (\sin^4 \psi \cdot \cos^2 \varphi \cdot \sin^2 \varphi + \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \psi + \cos^2 \psi \cdot \sin^2 \psi \cdot \cos^2 \varphi) = \frac{1}{4} \cdot (\sin^4 \psi \cdot \sin^2(2\varphi) + \sin^2(2\psi)). \quad (6.7)$$

Отсюда:

$$\bar{Q}(\varphi, \psi) = \frac{I}{8\pi^2} \cdot \left[\int_0^\pi \sin^4 \psi d\psi + \int_0^\pi d\varphi \right] = \frac{11}{64}, \quad (6.8)$$

где $I = \int_0^{2\pi} \sin^2 x dx$ и, следовательно,

$$(\bar{E}^{10})^{-1} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} + \frac{11}{64} \cdot \frac{(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}{c_{44}(c_{11} - c_{12})}, \quad (6.9)$$

$$a \bar{v} = (1 - \bar{E}^{10} / 3K) / 2. \quad (6.10)$$

Константы упругой податливости пленки SmS можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \bar{s}_{11}^{SmS} &= \frac{1}{\bar{E}_{SmS}^{10}} = s_{12}^{SmS} + \frac{1}{2} \cdot s_{44}^{SmS}; \\ \bar{s}_{12}^{SmS} &= -\frac{1}{2} \cdot (s_{12}^{SmS} + \frac{1}{2} \cdot s_{44}^{SmS}) \cdot [1 - (s_{12}^{SmS} + \frac{1}{2} \cdot s_{44}^{SmS}) \cdot (s_{11}^{SmS} + 2 \cdot s_{12}^{SmS})]; \\ \bar{s}_{44}^{SmS} &= 2 \cdot (s_{11}^{SmS} - s_{12}^{SmS}). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Упругие модули SmS c_{11} , c_{12} и c_{44} согласно [51] равны соответственно $1.2 \cdot 10^{11}$ Па, $0.11 \cdot 10^{11}$ Па и $0.25 \cdot 10^{11}$ Па. На основании этих данных находим:

$$\bar{s}_{12}^{SmS} = 1/\bar{E}_{SmS}^{10} = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1} \text{ или } \bar{E}_{SmS}^{10} = 0.83 \cdot 10^{11} \text{ Па, а } \bar{v}_{SmS} = 0.21.$$

В [297] было показано, что сдвиговые компоненты деформации не влияют на величину пьезорезистивного эффекта в SmS, поскольку этот эффект носит концентрационный характер и зависит, главным образом, от изменения удельного объема. Изменение концентрации свободных носителей тока в

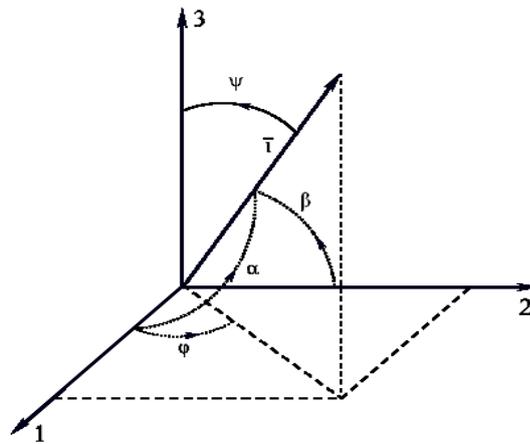


Рис. 6.3. Ориентация единичного вектора произвольного направления в кристаллографических осях SmS: проекции вектора на кристаллографические оси - $l_1 = l \cdot \cos \alpha = l \cdot \sin \Psi \cdot \cos \varphi$; $l_2 = l \cdot \cos \beta = l \cdot \sin \Psi \cdot \sin \varphi$; $l_3 = l \cdot \cos \Psi$ [A40].

пленке SmS вследствие изменений ее объема под действием деформации будет определяться шпуром матрицы тензора $\hat{\epsilon}$, каковой инвариантен относительно любых линейных преобразований координат. В силу указанного свойства компонент тензора упругой податливости \hat{s} (а также и тензора упругих модулей \hat{c}) относительно перестановок индексов как попарно, так и внутри каждой пары ($s_{ijkl} = s_{jikl} = s_{ijlk} = s_{klij}$) имеем [298]:

$$\text{Sp}(\epsilon_{ij}) = \epsilon_{ii} = (-P) \cdot [s_{11} + 2s_{12} + s_{13} + s_{22} + s_{23} + (1 - 2\bar{\nu}_{SmS}) / \bar{E}_{SmS}^{10}]. \quad (6.12)$$

Дальнейший анализ барорезистивного эффекта в тонких пленках SmS требует конкретного учета группы симметрии кристалла подложки и выбора направлений, вдоль которых предполагается эту подложку вырезать. Для удобства рассмотрения представим формулу (6.12) в несколько ином виде, выразив упругие константы s_{ij} подложки через ее модуль Юнга $E_{\text{ин}}^{10}$ и коэффициент Пуассона $\nu_{\text{ин}}$. Это возможно, в виду того, что технические характеристики большинства как изотропных, так и монокристаллических материалов (с учетом их зависимости от кристаллографических направлений) известны [296,299,300]. Принимая во внимание соотношения (6.5) и (6.6), выражение (6.12) можно привести к виду:

$$\text{Sp}(\epsilon_{ij}) = \Delta V/V = -\frac{P}{E_{\text{ин}}^{10}} \cdot \left(2 + \frac{E_{\text{ин}}^{10}}{E_{SmS}^{10}} - 4\nu_{\text{ин}} - 2\bar{\nu}_{SmS}\right), \quad (6.13)$$

где $\Delta V/V$ - относительное изменение объема пленки SmS; $E_{\text{ин}}^{10}$ - модуль Юнга подложки, $\nu_{\text{ин}}$ - коэффициент Пуассона подложки. ²⁾

²⁾ Обратим внимание на следующее обстоятельство: для монокристаллов тригональной сингонии (α -кварц, корунд) при определенной ориентации базовых координат подложки относительно главных кристаллографических осей может возникнуть необходимость использования в расчетах двух различных коэффициентов Пуассона $\nu_{\text{ин}}(\parallel)$ и $\nu_{\text{ин}}(\perp)$, при этом в формуле (13) третье слагаемое в скобках преобразуется к виду: $2 \cdot [\nu_{\text{ин}}(\parallel) + \nu_{\text{ин}}(\perp)]$.

Рассмотрим эффект влияния гидростатического сжатия на изменение удельного объема пленок SmS, напыленных на различные подложки. В Таблице 1 приведены упругие константы некоторых материалов, которые широко применяются для изготовления подложек. Данные из таблицы могут быть использованы в расчетах изменения удельного объема пленок SmS на различных подложках под давлением. Для пленок SmS, сформированных на подложках, изготовленных из изотропных материалов, формула (6.13) принимает вид:

$$\text{Sp}(\varepsilon_{ij}) = \varepsilon_{ii} = \Delta V/V = -\frac{P}{E_{\Pi}^{\text{ю}}} \cdot \left(2 + \frac{E_{\Pi}^{\text{ю}}}{\bar{E}_{\text{SmS}}^{\text{ю}}} - 4\nu_{\Pi} - 2\bar{\nu}_{\text{SmS}}\right). \quad (6.14)$$

Расчет изменения удельного объема пленки на изотропной подложке из нормализованного стекла под давлением дает следующую величину $\partial(\Delta V/V)/\partial P = -1,57 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

В том случае, если подложка вырезается из монокристалла кубической сингонии вдоль направлений [100], [010] или [001], исходная формула (6.12) преобразуется к виду:

$$\text{Sp}(\varepsilon_{ij}) = \varepsilon_{ii} = \Delta V/V = (-P) \cdot [2(s_{11} + 2s_{12}) + (1 - 2\bar{\nu}_{\text{SmS}}) / \bar{E}_{\text{SmS}}^{\text{ю}}]. \quad (6.15)$$

Согласно [340] для кубических кристаллов справедливы соотношения:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}; s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}; s_{44} = 1/c_{44}. \quad (6.16)$$

Для пленки SmS на подложке из монокристалла Si, вырезанной вдоль направлений [100], согласно (6.15) получаем: $\partial(\Delta V/V)/\partial P = -1,16 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

В том случае, если подложка вырезается из монокристалла лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), таким образом, что базисная ось [1] датчика совпадает с главной оптической осью [001] кристалла, а две другие оси параллельны плоскости симметрии m , тензор \hat{s} (и тензор \hat{c}) будет иметь 6 не-

зависимых компонент. В соответствии с (6.12) в этом случае получаем:

$$\text{Sp}(\varepsilon_{ij}) = \Delta V/V = -P \cdot [2(s_{11} + s_{12} + s_{13}) + (1 - 2\bar{\nu}_{\text{SmS}}) / \bar{E}_{\text{SmS}}^{\text{ю}}]. \quad (6.17)$$

Таблица 6.1. Упругие свойства материалов, применяемых для изготовления подложек

Материал подложки	Упругие модули и постоянные упругой податливости $c_{ij} \cdot 10^{-11} \text{ Pa} / s_{ij} \cdot 10^{12} \text{ Pa}^{-1}$			$E_n^* \cdot 10^{-11}, \text{ Pa}$			ν_n			
Изотропные материалы										
Стекло				0,60			0,25			
Сталь нерж.				2,06			0,27			
Сплав Д16				0,69			0,31			
Монокристаллические материалы кубической сингонии										
	c_{11}	c_{12}	c_{44}	Направления в кристалле						
				[100]	[110]	[111]	\perp [100]	\perp [110]	\perp [111]	
Кремний (Si)	1,657	0,639	0,796	1,30	1,69	1,88	0,279	0,212	0,180	
Германий (Ge)	1,292	0,479	0,670	1,03	1,37	1,55	0,270	0,196	0,155	
Арсенид галлия (GaAs)	1,188	0,538	0,594	0,847	1,20	1,41	0,313	0,235	0,189	
Монокристаллический материал тригональной сингонии (пространственная группа $R\bar{3}c$)										
							Направления в кристалле относительно главной оптической оси c ([001])			
Лейкосапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{33}	s_{44}	s_{14}	$\parallel c$ -оси	$\perp c$ -оси	$\parallel c$ -оси	$\perp c$ -оси
	2,3	-0,7	-0,4	2,2	6,8	0,5	462,6	426,4	0,157	0,170
									при усилении $\parallel c$ -оси	
0,309										

Расчет по формуле (6.17) для пленки SmS на подложке из лейкосапфира, вырезанной указанным выше образом, дает значение $\partial(\Delta V/V) / \partial P = -0.72 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

В общем случае произвольно выбранных базисных осей подложки количество независимых компонент каждого из тензоров упругих констант \hat{s} и \hat{c} равно 21. Их можно найти по известным формулам преобразования, для чего необходимо, во-первых, произвести переход от матричной двухиндексной формы записи компонент тензоров к основной -

четырёхиндексной и, во-вторых, определить компоненты тензора \hat{s} (или \hat{c}) в новом базисе [298]:

$$s_{i'j'k'l'} = \gamma_{i'p} \gamma_{j'q} \gamma_{k'r} \gamma_{l's} s_{pqrs}, \quad (6.18)$$

где $\gamma_{i'p}, \gamma_{j'q}, \gamma_{k'r}, \gamma_{l's}$ - косинусы углов между «старыми» неиндексированными осями координат, в которых компоненты тензора \hat{s} (или \hat{c}) известны, и «новыми» - индексированными, в которых компоненты тензора предстоит определить.

Концентрационную составляющую коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия Π_{gn} SmS можно определить в приближении однозонной модели с квадратичным законом дисперсии, двумя типами донорных уровней с энергиями $E_d = -0.045$ eV и $E_{f0} = -0.23$ eV относительно дна зоны проводимости и некоторого количества свободных носителей тока в зоне проводимости n_0 [23]. Кроме того, помимо основного состояния 4f-уровней (E_{f0}) учтем также наличие у них возбужденных состояний: триплета $E_{f1} = -0.194$ eV и расщепленного в кристаллическом поле решетки квинтета с энергиями $E_{f2}^1 = -0.116$ eV; $E_{f2}^2 = -0.113$ eV; $E_{f2}^3 = -0.105$ eV; $E_{f2}^4 = -0.102$ eV; $E_{f2}^5 = -0.091$ eV, соответственно (перерасчет данных из [37]).

Запишем уравнение электронейтральности:

$$n = n_d + n_f + n_0, \quad (6.19)$$

где $n = N_c \cdot \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - \mu^*)}$ - концентрация электронов проводимости;

$N_c = 4\pi \left(\frac{2m^* k_0 T}{h^2} \right)^{3/2}$ - приведенная плотность состояний в зоне проводимости,

μ - химический потенциал; $\mu^* = \mu/kT$ - приведенный химический потенциал,

m^* - эффективная масса электронов проводимости; $m^* \approx m_0$, $m_0 = 9.1091 \cdot 10^{-31}$

kg - масса свободного электрона; $k = 1.38054 \cdot 10^{-23}$ J/K - постоянная Больцмана;

T - абсолютная температура; $h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ J·s - постоянная Планка,

$F_\gamma(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^\gamma dx}{1 + \exp(x - \mu^*)}$ - интеграл Ферми степени γ , $\gamma = 1/2$, $f_0 = [1 + \exp(x - \mu^*)]^{-1}$

– функция распределения Ферми-Дирака; $x = E/kT$, N_d – концентрация примесных донорных уровней с энергией E_d , $N_f = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ – концентрация ионов Sm, находящихся в регулярных узлах кристаллической решетки SmS с энергиями E_{f0}, E_{f1}, E_{f2} ; $n_d = \frac{N_d}{1 + 1/6 \cdot \exp(\mu^* - \frac{E_d}{kT})}$ – концентрация электронов, эмитированных в зону проводимости с E_d -уровней; $n_o \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; $n_f = \frac{N_f}{R}$ – концентрация электронов, эмитированных в зону проводимости с 4f-уровней;

$$R = 1 + 1/6 \cdot \left[\exp\left(\mu^* - \frac{E_{f0}}{kT}\right) + 3 \cdot \exp\left(\mu^* - \frac{E_{f1}}{kT}\right) + \sum_{j=1}^5 \exp\left(\mu^* - \frac{E_{f2}^j}{kT}\right) \right]$$

(см.[12]).

После дифференцирования обеих частей уравнения (6.19) по давлению, определяем $\partial\mu^*/\partial P$ и далее, вновь используя уравнение (6.19), находим выражение для концентрационной составляющей Π_g :

$$\Pi_{gn} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial P} = \frac{1}{kT} \cdot \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\frac{1/6 N_d \cdot \exp(\mu^* - \frac{E_d}{kT}) \cdot \frac{\partial E_d}{\partial P} + N_f \cdot (R-1) \cdot \frac{\partial E_f}{\partial P}}{\left[1 + 1/6 \cdot \exp(\mu^* - \frac{E_d}{kT})\right]^2 + \frac{R^2}{R^2}}, \quad (6.20)$$

$$\frac{[N_c \cdot F_1(\mu^*) + \frac{1/6 \cdot N_d \cdot \exp(\mu^* - \frac{E_d}{kT}) \cdot N_f \cdot (R-1)}{\left[1 + 1/6 \cdot \exp(\mu^* - \frac{E_d}{kT})\right]^2 + \frac{R^2}{R^2}}]}{2}$$

где $\Theta_\gamma(\mu^*) = \int_0^\infty (-\frac{\partial f_0}{\partial x}) x^\gamma dx = F_\gamma(\mu^*)/\Gamma(\gamma+1)$, $\Gamma(\gamma+1)$ – гамма-функция, $\gamma=1/2$ (см.[301]).

Проведем оценку величины концентрационной составляющей пьезорезистивного эффекта в пленках SmS для двух концентраций свободных носителей тока: $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и 10^{19} cm^{-3} . Воспользуемся тем обстоятельством, что упругие константы поликристаллической пленки SmS и подложки из нормализованного стекла близки по величине, и в этом случае можно использовать значения барических производных $\partial E_d/\partial P$ и $\partial E_f/\partial P$ монокристаллов SmS. В работе [53] приведены величины барических производных E_d - и E_f -уровней при одноосном сжатии. Их перерасчет для условий гидростатического давления дает следующие значения барических

сдвигов E_d и E_f : $\partial E_d/\partial P = -10.5 \cdot 10^{-5}$ eV/MPa и $\partial E_f/\partial P = -16.2 \cdot 10^{-5}$ eV/MPa. Указанные величины подставляем в уравнение (6.20) и, варьируя величину n_0 в пределах порядка¹⁵⁾, получаем оптимальные значения Π_{gn} . Для концентрации свободных носителей $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ это $\Pi_{gn} = -2.03 \cdot 10^{-3}$ MPa⁻¹, для концентрации 10^{19} см⁻³ – $\Pi_{gn} = -1.8 \cdot 10^{-3}$ MPa⁻¹. На рис. 6.4 приведена барическая зависимость натурального логарифма электросопротивления тонкопленочного барорезистора на основе SmS из работы [A40]. Как следует из рисунка, наблюдается практически полное совпадение результатов расчета с экспериментом. На рис. 6.5 и 6.6 представлены барические зависимости натурального логарифма приведенного (относительного) электросопротивления поликристаллических пленок SmS на подложках, соответственно, из поликристаллического лейкосапфира (α -Al₂O₃) и константановой фольги толщиной 3 мкм, покрытой слоем SiO [A42].

Величину составляющей коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия, связанную с изменением подвижности носителей тока, можно оценить, произведя расчет последней в рамках параболической модели строения дна зоны проводимости SmS и в приближении времени релаксации свободных носителей тока [241]:

$$\Pi_{gu_d} = \frac{d[\ln(u_d)]}{dP} = \frac{e^-}{m^*} \cdot \frac{d[\ln\langle\tau\rangle]}{dP} = \frac{e^-}{m^* \langle\tau\rangle} \cdot \frac{d\langle\tau\rangle}{dP} = \frac{e^-}{m^* \langle\tau\rangle} \cdot \frac{\partial\langle\tau\rangle}{\partial\mu^*} \cdot \frac{\partial\mu^*}{\partial P}, \quad (6.21)$$

где e^- - заряд электрона; $\langle\tau\rangle$ - усредненное время релаксации свободных носителей тока;

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot \tau(x) \cdot x^{3/2} dx}{\int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot x^{3/2} dx}. \quad (6.22)$$

На основании данных [23] можно принять, что в пленках SmS

¹⁵⁾Это операция необходима для того, чтобы величина N_d оставалась $\ll N_f$.

$\frac{1}{\tau(x)} = \frac{1}{\tau_i(x)} + \frac{1}{\tau_\phi(x)}$, где $\tau_i(x) = \tau_{oi} \cdot (k \cdot T)^{3/2} \cdot x^{3/2}$ - время релаксации свободных носителей тока при рассеянии их на заряженных дефектах; $\tau_\phi(x) = \tau_{o\phi} \cdot (k \cdot T)^{-1/2} \cdot x^{-1/2}$ - время релаксации свободных носителей тока при рассеянии последних на акустических фононах. Отсюда следует, что

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_{o\phi}}{(k \cdot T)^{1/2}} \cdot \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot \frac{x^3}{x^2 + \lambda} dx}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot x^{3/2} dx} = \frac{\tau_{o\phi}}{(k \cdot T)^{1/2}} \cdot \frac{I_\lambda(\mu^*)}{\Theta_{3/2}(\mu^*)}, \quad (6.23)$$

где $\lambda = \frac{\tau_{o\phi}}{\tau_{oi} \cdot (k \cdot T)^2}$.

Усредненное время релаксации $\langle \tau \rangle$ из (6.23) подставим в уравнение (6.21) и в результате получим выражение для $\Pi_{\text{гуд}}$, необходимое для оценки вклада в пьезорезистивный эффект изменения подвижности носителей тока при гидростатическом сжатии барорезистора:

$$\Pi_{\text{гуд}} = \frac{2e^-}{m^*} \cdot \left[\frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot \frac{\exp(x - \mu^*)}{1 + \exp(x - \mu^*)} \cdot \frac{x^3}{x^2 + \lambda} dx}{I_\lambda(\mu^*)} - \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot \frac{\exp(x - \mu^*)}{1 + \exp(x - \mu^*)} \cdot x^{3/2} dx}{\Theta_{3/2}(\mu^*)} \right] \cdot \frac{\partial \mu^*}{\partial P}. \quad (6.24)$$

В уравнение (6.24) подставляем выражение для барической производной химического потенциала $\partial \mu^* / \partial P$ и окончательно получаем:

$$\Pi_{\text{гуд}} = \frac{2e^-}{k \cdot T \cdot m^*} \cdot \left[\frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot \frac{\exp(x - \mu^*)}{1 + \exp(x - \mu^*)} \cdot \frac{x^3}{x^2 + \lambda} dx}{I_\lambda(\mu^*)} - \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \cdot \frac{\exp(x - \mu^*)}{1 + \exp(x - \mu^*)} \cdot x^{3/2} dx}{F_{3/2}(\mu^*)} \right] \times$$

$$\frac{1/6 \cdot N_d \cdot \exp\left(\mu^* \frac{E_d}{kT}\right) \cdot \frac{\partial E_d}{\partial P} \cdot N_f(R-1) \cdot \frac{\partial E_f}{\partial P}}{\left[1 + 1/6 \cdot \exp\left(\mu^* \frac{E_d}{kT}\right)\right]^2 + \frac{R^2}{R^2}} \times$$

$$\frac{1}{\left[N_c \cdot F_1(\mu^*) + \frac{1/6 \cdot N_d \cdot \exp\left(\mu^* \frac{E_d}{kT}\right) \cdot N_f(R-1)}{\left[1 + 1/6 \cdot \exp\left(\mu^* \frac{E_d}{kT}\right)\right]^2 + \frac{R^2}{R^2}}\right]}. \quad (6.25)$$

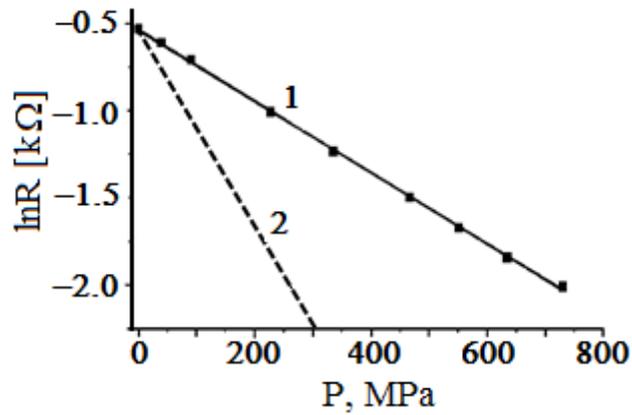


Рис. 6.4. Барическая зависимость натурального логарифма электросопротивления тонкопленочного барорезистора на основе SmS [A40,A41]
 1– пленка; барический коэффициент логарифма электросопротивления пленки $\Pi_g = -2.05 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$; $R_0 = 0.61 \text{ k}\Omega$; носитель – силикатное стекло;
 2- монокристалл SmS; $\Pi_g = -5.5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$.

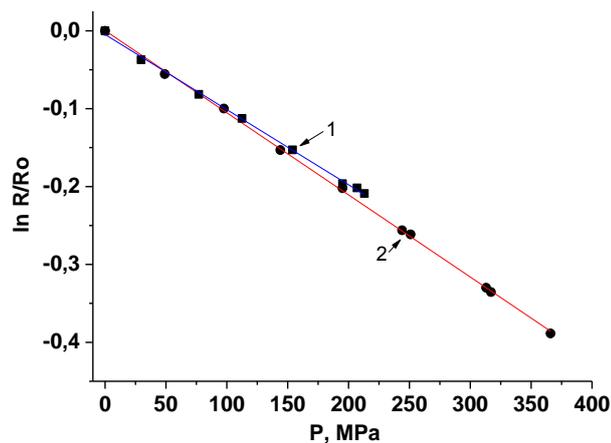


Рис.6.5. Барические зависимости натурального логарифма приведенного электросопротивления тонкопленочных барорезисторов на основе SmS
 1 – барический коэффициент натурального логарифма приведенного электросопротивления пленки $\Pi_g = -9.65 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$; $R_0 \approx 98 \text{ k}\Omega$; 2 – барический коэффициент логарифма приведенного электросопротивления пленки $\Pi_g = -10.05 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$; $R_0 \approx 100 \text{ k}\Omega$; носитель – поликристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

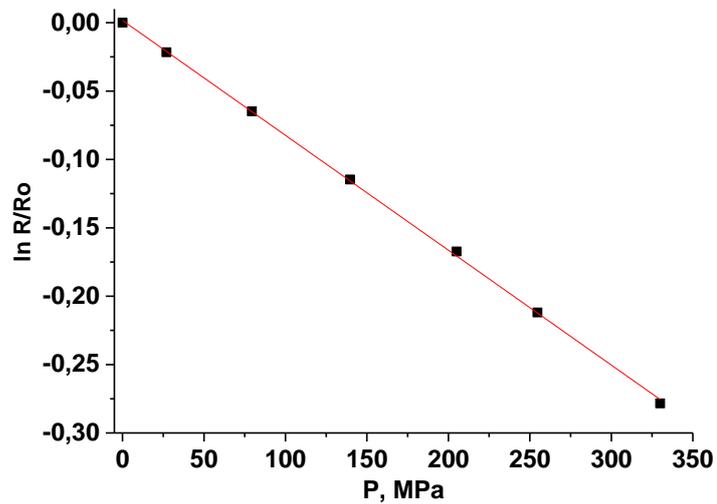


Рис.6.6. Барическая зависимость натурального логарифма приведенного электросопротивления тонкопленочного барорезисторов на основе SmS [A42]

– барический коэффициент натурального логарифма приведенного электросопротивления пленки $\Pi_g = -8.4 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$; $R_0 = 374.4 \text{ } \Omega$; носитель – константановая пленка толщиной $S \approx 3 \text{ } \mu\text{m}$.

Мажоритарная оценка вклада от изменения подвижности носителей в барорезистивный эффект при заданных выше параметрах модели электропереноса и зонной структуры ($n_0 \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\partial E_d / \partial P = -0.1 \text{ meV/MPa}$) SmS в пленке дает для Π_{gu} величину, близкую к нулю. Значение Π_{gu} слабо зависит от параметра λ , однако меняет знак при $\lambda \rightarrow 0$, что в реальном физическом эксперименте должно соответствовать сильному экранированию заряженных дефектов электронами, эмитированными в зону проводимости с донорных уровней при $T=300 \text{ K}$ под действием всестороннего сжатия, уменьшению их рассеяния на экранированных дефектах и все большему доминированию механизма рассеяния носителей тока на акустических фононах. Подтверждением сказанному могут служить данные работы [236], на основании которых была рассчитана барическая зависимость $\Pi_{gu}(P)$ для монокристаллического образца SmS с $n_0 = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, приведенная на рис. 6.7. Из рисунка видно, что Π_{gu} меняет знак под давлением, подтверждая этим правильность рассматриваемой в настоящей работе теоретической модели электропереноса в пленках SmS, по крайней мере, на качественном уровне.

На основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что барорезистивный эффект в тонких пленках SmS носит концентрационный характер, а его величина определяется исходной концентрацией свободных носителей тока в тензочувствительном полупроводниковом слое, упругими свойствами последнего и подложки. Масса и размеры барорезисторов настолько малы, что их использование в космических аппаратах в качестве датчиков давления могло бы принести существенную пользу для снижения веса последних.

Условимся считать тензорезистивным датчиком давления измерительный прибор, имеющий в своем составе как минимум четыре тензорезистора, установленных на воспринимающем давление упругом элементе в зонах сжатия и растяжения последнего и включенных в противоположные плечи моста Уинстона. Следует признать, что эта бес-

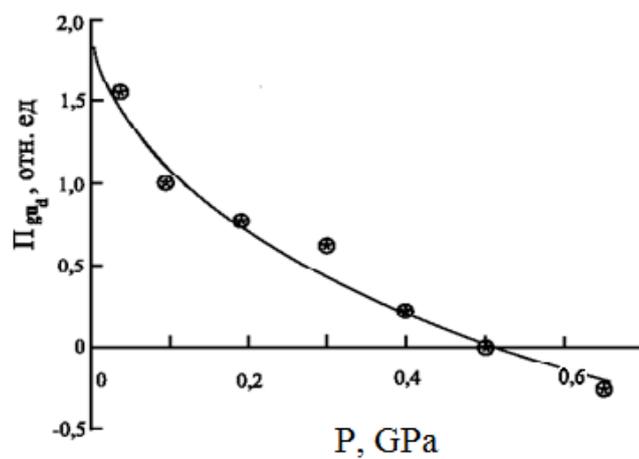


Рис.6.7. Зависимость Π_{gu_d} от давления гидростатического сжатия для монокристалла SmS с $n_0=1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при $T=300 \text{ K}$.

спорно сложная и дорогая конструкция может быть успешно заменена буквально граммóвым температурнезависимым барорезистором.

Достоверность выводов настоящего раздела подтверждается сравнительным анализом барических характеристик современных безмембранных датчиков давления на основе твердых растворов арсенидов галлия и алюминия [302], нитевидных микрокристаллов антимонида галлия n-типа, легированных селеном или теллуrom [303], и тонких поликристаллических пленок SmS на стеклянном носителе. Для датчиков на основе антимонида галлия, легированных теллуrom или селеном (GaSb), определен диапазон значений «коэффициента гидростатического давления K_r » (так в [304]) $K_r = \Delta R / (R \cdot P) = (1.65 \div 2.0) \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$ при 20°C и было показано, что он таков же как и у датчиков на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [303]. Из сравнения данных можно заключить, что пленочные датчики SmS превосходят по чувствительности к давлению таковые на основе антимонида и арсенида галлия/алюминия (см. выше). Максимальный температурный коэффициент электросопротивления (ТКС) барорезистора SmS на стеклянном носителе имеет значение, соответствующее минимальному значению ТКС=0.003 K⁻¹ датчика на основе GaSb, легированного селеном, а температурный коэффициент барического коэффициента электросопротивления имеет на порядок меньшую величину $\gamma = -4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Кроме того, датчики на основе поликристаллических пленок SmS выгодно отличает от аналогов высокий постоянный барический коэффициент электросопротивления в широком барическом диапазоне (по крайней мере, до 0.65 GPa) отсутствие гистерезиса при циклировании по давлению, а также технологическая простота изготовления.

Датчики на основе тонких поликристаллических пленок SmS, помимо космической промышленности могут также найти широкое применение для измерения высоких давлений рабочих жидкостей гидравлических систем, для исследования процессов в химической и нефтегазовой промышленности [A43], в строительстве в районах Крайнего Севера [A44] и др.

6.2. Исследование электрических свойств тонких пленок SmS при высоких давлениях

Одним из наиболее интересных свойств моносulfида самария (SmS) является наличие в нем изоструктурного фазового перехода типа полупроводник—металл при гидростатическом сжатии (≈ 650 МПа при $T = 300$ К). В результате такого перехода сохраняется тип кристаллической решетки (структура $Fm\bar{3}m$), ионы самария приобретают нецелочисленную валентность [14,34] и наблюдается значительное уменьшение удельного объема (постоянная решетки полупроводниковой фазы $a_s = 5.97\text{\AA}$, металлической $a_{\text{met}} = 5.7\text{\AA}$ [34]). Цвет образцов меняется от черного в полупроводниковой фазе до золотого в металлической («золотая фаза» SmS). Фазовый переход обратим, но в случае объемных образцов SmS (моно- и поликристаллов) достаточно нескольких циклов прохождения через точку фазового перехода, чтобы образец разрушился вследствие резкого и большого изменения его объема (см. гл. V). Как показывает опыт, подобного разрушения не происходит, если образец SmS представляет собой тонкую пленку, сформированную на подложке, которая не претерпевает фазовых превращений в исследуемой барической области. Однако вследствие пассивного поведения подложки под давлением не происходит и скачкообразного изменения объема пленки SmS, а имеет место постепенное изменение параметров ее структуры свойств. Целью работы [A14] было исследование поведения электросопротивления и эволюции зонной структуры тонкой поликристаллической пленки SmS под давлением.

Испытуемые пленки имели постоянную кристаллической решетки $a = 5.94 \pm 1\text{\AA}$, область когерентного рассеяния $L = 280\text{\AA}$ и толщину $h \approx 0.8\text{\mu m}$.

В процессе исследований изучалось влияние давления на температурную зависимость электросопротивления R тонких пленок SmS на стеклянных подложках в температурном интервале $294 \div 310$ К и в барическом диапазоне до 600 МПа. На рис. 6.8 представлена логарифмическая зависимость R от давления для пленки SmS на стекле, имевшей электросопротивление $R_0 \approx$

560Ω при нормальных условиях. Полученная зависимость линейна во всем исследованном барическом диапазоне, что свидетельствует об активационном характере процессов электропереноса в пленке под давлением. Барический коэффициент сопротивления $B = \partial(\ln R)/\partial P$ пленки составлял $-1.9 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$. На основании полученных температурных зависимостей электросопротивления пленки были построены зависимости логарифма R/R_0 от обратной температуры - $\ln[R/R_0](10^3/T)$ при различных давлениях P . На рис.6.9 приведены такие зависимости только для минимального ($P = 0.1 \text{ МПа}$) и максимального ($P = 584 \text{ МПа}$) давлений. По наклонам полученных для различных давлений линий $\ln[R/R_0](10^3/T)$ была рассчитана барическая зависимость энергии активации проводимости пленки $E_a(P)$, представленная на рис. 6.10. Следует отметить, что значения E_a при атмосферном давлении соответствует известной из литературы величине глубины залегания примесных донорных уровней $E_i = -0.045 \pm 0.015 \text{ eV}$ [23], что в принципе подтверждает правильность проведенных экспериментов и расчетов. В данном случае барическая зависимость $E_a(P)$ не вполне соответствует изменению глубины залегания примесного уровня E_i в объемном образце SmS под давлением [A22] поскольку механические свойства пленки на подложке по ряду причин отличаются от таковых для объемного монокристаллического образца. Во-первых, потому что упругие модули (модуль Юнга и коэффициент Пуассона) материала пленки (SmS) представляют собой их усредненные по всем неэквивалентным направлениям значения, выраженные через упругие константы c_{11} , c_{12} и c_{44} кристаллитов SmS. Во-вторых, потому что величина деформации пленки вдоль оси, перпендикулярной той плоскости подложки, на которой она сформирована, определяется механическими свойствами как пленки, так и подложки, а по осям, лежащим в плоскости пленки, - только свойствами подложки. Помимо этого, адгезия пленки к подложке не позволяет произойти скачку объема $\approx 13\%$, характерному для фазового перехода полу-

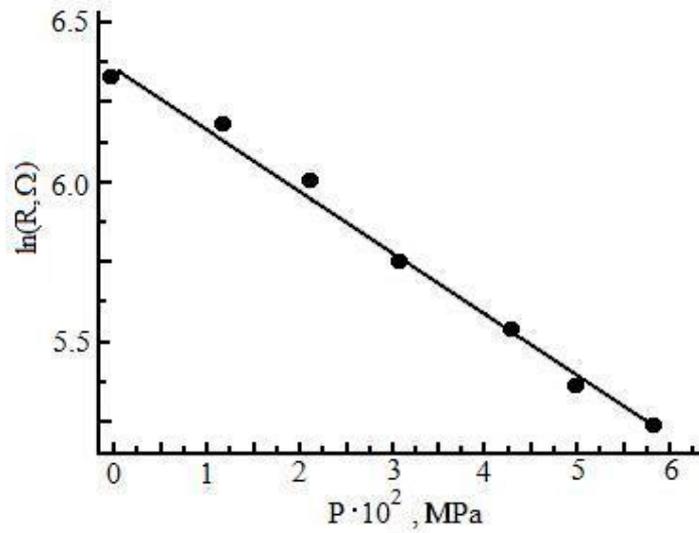


Рис. 6.8. Зависимость логарифма электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от давления [A14].

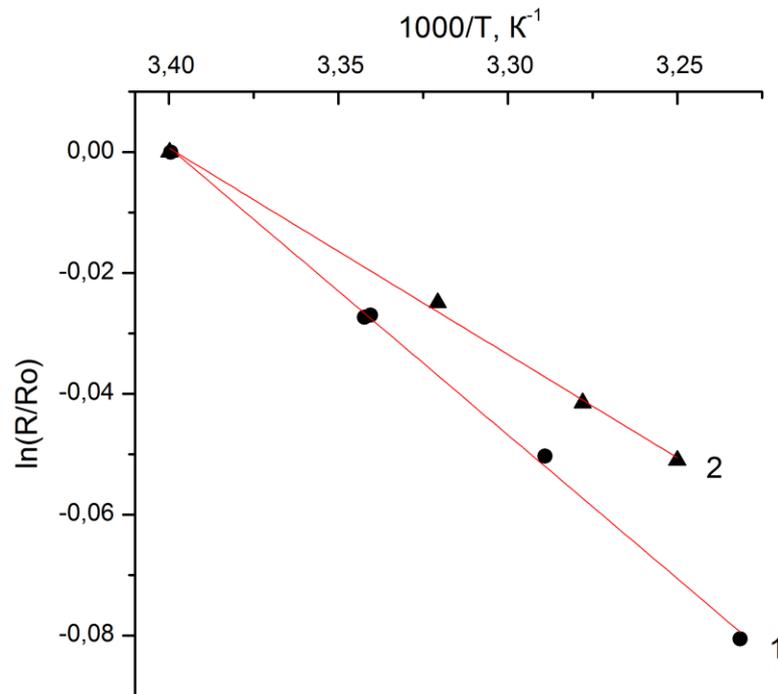


Рис. 6.9. Зависимости логарифма относительного электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от обратной температуры при давлениях $P=0.1$ МПа (1) и 584 МПа (2) [A14].

проводник-металл в SmS под давлением. Отсюда следует, что представленная на рис. 6.10 зависимость $E_a(P)$ характеризует только данную систему «пленка-подложка», а не зависимость $E_i(P)$ в SmS. Полученный в результате экспериментов барический сдвиг энергии активации E_a электронов проводимости с примесных донорных уровней E_i имеет значение $\Xi = -1.9 \cdot 10^{-2}$ meV/MPa. Эта величина отличается от аналогичной величины для примесных донорных уровней E_i в монокристаллах SmS ($-9.6 \cdot 10^{-2}$ meV/MPa [236]) вследствие различия упругих констант SmS и подложки. Относительное изменение объема пленки на подложке под давлением определяется соотношениями [A40]. В то же время логарифм электросопротивления SmS изменяется обратно пропорционально изменению объема образца [297]. Таким образом, изменение электросопротивления, а значит, и других электрических параметров пленки при механическом воздействии (давлении) должно зависеть от механических параметров подложки. Это и отражается в уменьшении величины барического сдвига энергии активации в поликристаллической пленке SmS по сравнению с монокристаллом. В [28] показано, что критическое давление фазового перехода полупроводник-металл в SmS характеризуется вхождением уровней E_i в зону проводимости. Действительно, при величине барического сдвига $-9.6 \cdot 10^{-2}$ meV/MPa, характерной для монокристаллов SmS, при давлении 650MPa уровни входят в зону проводимости, и происходит фазовый переход полупроводник-металл. В [A14] был проведен эксперимент по сжатию поликристаллической пленки SmS на стеклянной подложке до давлений 10^3 MPa. При этом фазовый переход не наблюдался. Согласно расчетам, при таком давлении происходит сдвиг примесных уровней на величину $-1.9 \cdot 10^{-2}$ meV/MP $\times 10^3$ MPa = -19 meV, т.е. вхождение примесных уровней в зону проводимости не достигается.

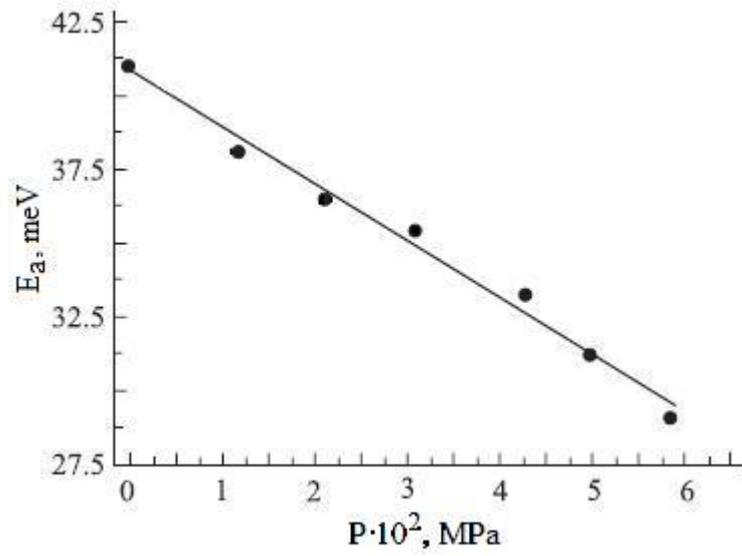


Рис. 6.10. Зависимость энергии активации свободных носителей в тонкой поликристаллической пленке SmS от давления [A14].

6.3. Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS методами измерения температурных, барических и частотных зависимостей электросопротивления

Исследование электрических свойств тонких поликристаллических пленок SmS представляет интерес в связи с возможностью их применения для разработки преобразователей тепловой энергии в электрическую [304,305]. Решающее значение для величины эффекта, а, следовательно, и эффективности преобразователей имеет структура примесных донорных центров в пленках SmS, изложению результатов по изучению которой посвящен настоящий раздел. Подобного рода исследования уже проводились ранее в [181], однако ограниченность температурного интервала исследования, в частности, в сторону низких температур только до 77 К, не позволили прояснить вопрос строения примесных донорных уровней окончательно.

В работе [A13] исследовались поликристаллические пленки SmS толщиной $0.5 \div 0.8$ мкм на стеклянных (SiO_2) подложках. Пленки имели параметры кристаллической решетки $a = 5.91 \div 5.94$ Å. Такие величины являются характерными для тонких поликристаллических пленок SmS и, как правило, они несколько меньше, чем для объемных образцов (5.97 Å). Изучались температурные зависимости электросопротивления (R) пленок в диапазоне температур $4.2 \div 440$ К, а также частотные зависимости электросопротивления (R) пленок SmS до 400 kHz в диапазоне гидростатических давлений от 0.1 МПа до 900 МПа при $T=300$ К.

Измерения электрического сопротивления образцов проводились на постоянном и переменном токах. В последнем случае - на двух частотах 17 Hz и 37 Hz с использованием усилителя переменного тока с синхронным детектированием SR830 фирмы Stanford Research Systems. Напряжение питания в электрическую схему подавалось с выхода встроенного в усилитель генератора синусоидального сигнала с выходным напряжением 5 V,

находящимся в фазе с опорным напряжением усилителя. Испытуемые образцы включались в измерительную цепь последовательно с балластным резистором $R=10\text{ М}\Omega$. Поскольку сопротивление всех пленок даже при 4.2 К оказалось ниже 120 к Ω , можно считать, что образцы в процессе исследований подключались в измерительную схему генератора стабильного тока $I\approx 0.5\text{ }\mu\text{А}$. Вольтамперная характеристика образцов $U(I)$ до $I=10\text{ }\mu\text{А}$, полученная в результате предварительных экспериментов, демонстрирует строгую линейную зависимость, что свидетельствует о хорошей омичности (отсутствии выпрямляющих свойств) напыленных токоподводящих металлических контактов к пленкам. На рис.6.11 представлена зависимость электросопротивления от обратной температуры, а на рис.6.12 - рассчитанная по ней путем численного дифференцирования температурная зависимость локальной энергии активации электронов проводимости $E_a(T) = d[\ln R(T)]/d(1/T)$.

На рис. 6.11 можно различить две области с различным поведением функции $E_a(T)$. При $T < 250\text{ К}$ наблюдается монотонное увеличение энергии активации от величин близких к нулю (при $T = 120\text{ К}$ $E_a = 4 \cdot 10^{-4}\text{ eV}$) до $E_a \sim 6 \cdot 10^{-3}\text{ eV}$ при $T = 250\text{ К}$. При $T > 250\text{ К}$ наблюдается существенное возрастание E_a вплоть до величины $\approx 0.05\text{ eV}$, характерной для глубины залегания уровней E_i , определенной различными методами на моно- и поликристаллических объемных образцах [23,53]. Поскольку в [46] было показано, что электропроводность в тонких поликристаллических пленках SmS при рассматриваемых температурах имеет комбинированный механизм, состоящий из зонной и прыжковой проводимостей, можно полагать, что низкотемпературному интервалу соответствует смешанный механизм проводимости: прыжковый и дрейфовый. При этом в низкотемпературном участке осуществляются прыжки электронов между локализованными состояниями вблизи дна зоны проводимости. а в высокотемпературной части (см. рис.6.11) доминируют забросы с примесных уровней E_i в локализованные

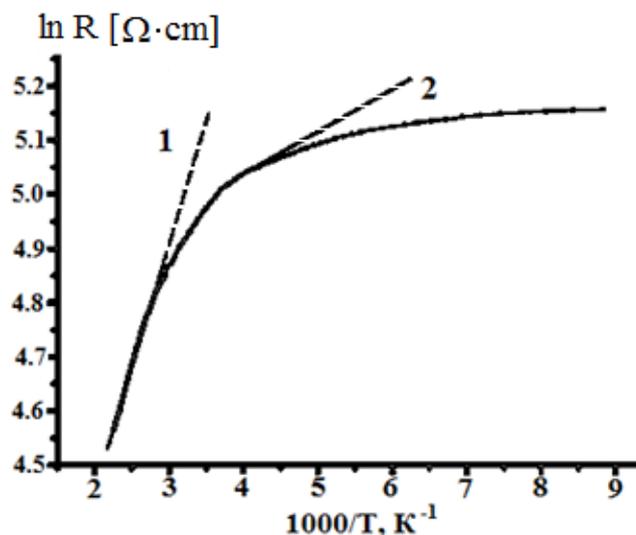


Рис.6.11. Температурная зависимость натурального логарифма электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от обратной температуры (прямые линии 1,2 - касательные к зависимости $\ln [R(1/T)]$ в точках, соответствующих температурам 400 и 250 К, соответственно; энергия активации свободных носителей тока, рассчитанная по углу наклона касательной в точке 1, $E_a = 42$ meV, в точке 2 – 7.5 meV) [A13].

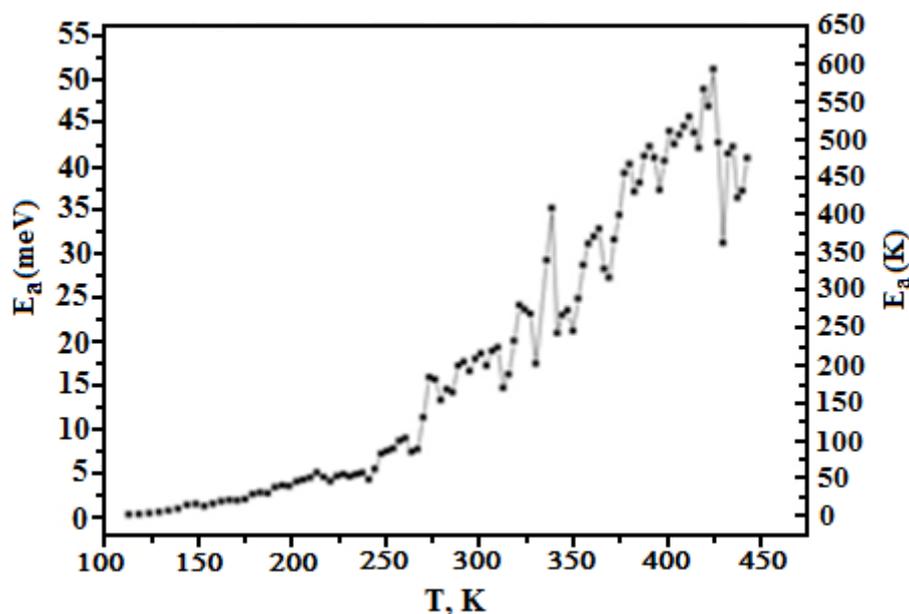


Рис. 6.12. Температурная зависимость энергии активации свободных носителей тока E_a в тонкой поликристаллической пленке SmS на стеклянном носителе [A13].

состояния вблизи дна зоны проводимости. При дальнейшем повышении температуры осуществляется переходы уже в саму зону проводимости. Увеличение энергии активации при росте температуры от 250 до 440 К обусловлено постепенным повышением энергии Ферми, вследствие увеличения концентрации электронов проводимости с температурой. Величина E_a порядка $6 \cdot 10^{-3}$ eV характеризует расстояние между уровнем E_i и окончанием области локализованных состояний. Представляет интерес уточнить расстояние между этим «хвостом» локализованных состояний и энергией примесных уровней E_i . С этой целью было проведено измерение энергии активации, начиная с предельно низких - гелиевых температур. На рис.6.13 представлены зависимости удельного электросопротивления от обратной температуры и энергии активации от температуры, полученные на других пленках SmS со сходными параметрами. Энергия активации, начиная с температуры 4.2 К, возрастает практически от нуля по линейному закону. Это означает наличие локализованных примесных состояний, занимающих весь интервал от дна зоны проводимости до энергий примесного донорного уровня E_i . Иными словами, «хвост плотности» локализованных состояний начинается от указанных уровней. На рис.6.15 представлены зависимости логарифма удельного электросопротивления от обратной температуры в степени $1/4$ для четырех исследованных пленок SmS. Из рисунка видно, что линейные участки на зависимостях $\ln[\rho(T^{-1/4})]$ проявляются только при очень низких температурах, что свидетельствует о реализации в пленках различных механизмов прыжковой проводимости. Зонную структуру поликристаллических пленок SmS можно, суммируя вышесказанное, изобразить так, как показано на рис.6.16.

На основании полученных экспериментальных данных по исследованию ρ пленок SmS в низкотемпературной области (см. рис.6.13) можно предположить наличие высокой концентрации электронов, обеспечивающих

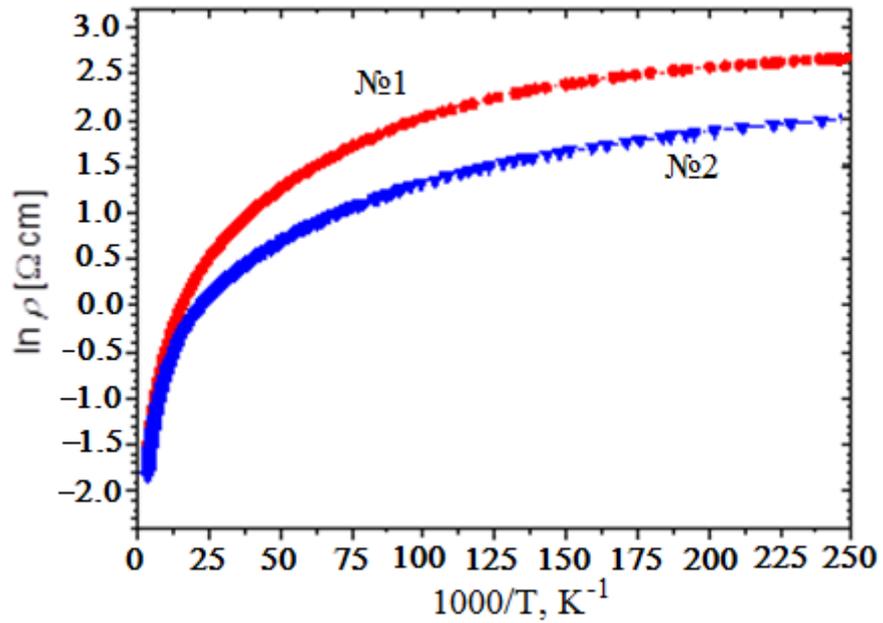


Рис. 6.13. Зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления пленок SmS от обратной температуры [A13].

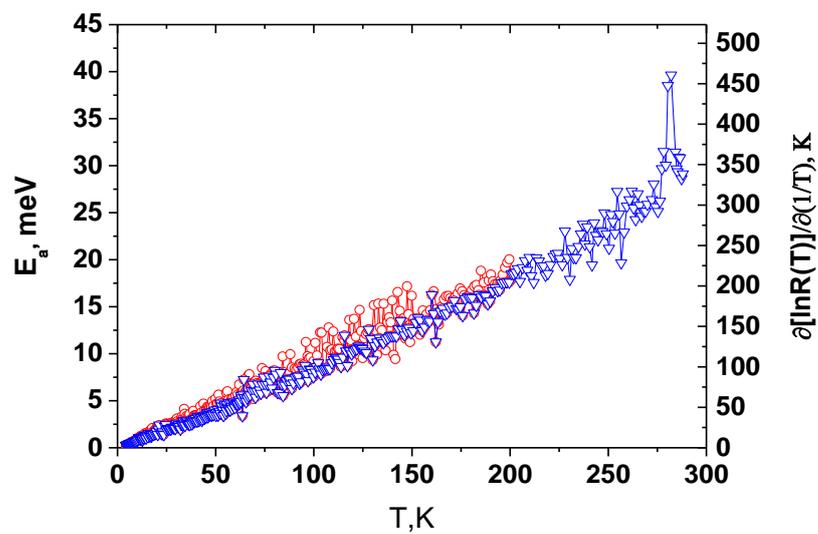


Рис. 6.14. Температурные зависимости энергии активации свободных носителей тока E_a в пленках SmS [A13].

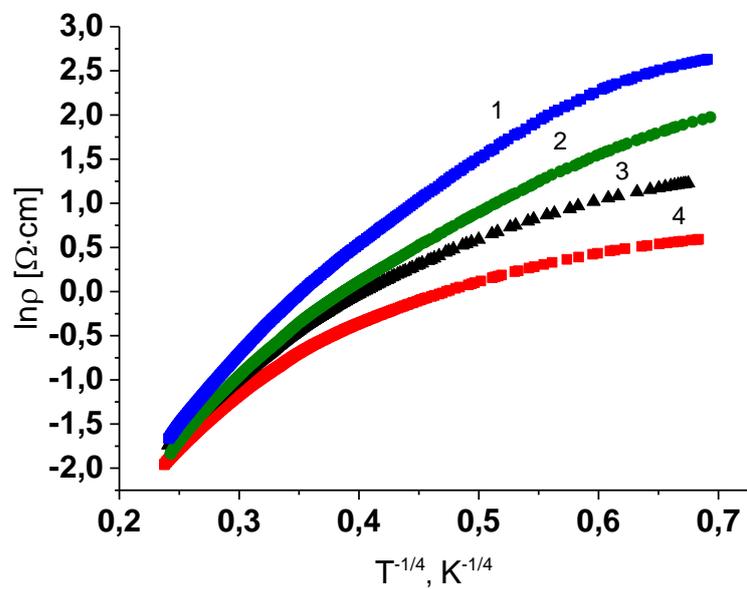


Рис.6.15. Зависимость логарифма удельного электросопротивления пленок SmS от обратной температуры в степени $1/4$.

прыжковую электропроводность в пленках. Если это предположение верно, то при измерении на переменном токе электросопротивления пленок можно ожидать уменьшение последнего с ростом частоты тока даже при относительно высоких температурах, скажем, вблизи комнатной, в отличие от аналогичных исследований в [45]. С целью проверки этой гипотезы были проведены исследования частотных зависимостей электросопротивления пленок при $T=300$ К. Частотные зависимости были получены как при атмосферном, так и при высоких давлениях до 0.9 GPa.

Рассмотрим полученные результаты, которые приведены на рис. 6.17. Из представленных данных следует, во-первых, наличие прыжковой электропроводности в пленке и при атмосферном давлении, и при 0.9 GPa, а, во-вторых, наблюдается уменьшение наклона частотных зависимостей S по мере увеличения давления, что свидетельствует об уменьшении доли прыжковой проводимости в электропереносе. Это вполне объяснимо, поскольку под действием давления $4f$ -уровни и донорные примесные уровни E_i приближаются к дну зоны проводимости, и количество электронов, активированных с них, повышается. Зонные электроны за счет своей более высокой подвижности ($\sim 10^3$ раз) шунтируют прыжковую проводимость. Таким образом, можно считать установленным, что основными примесными уровнями в тонких поликристаллических пленках SmS являются уровни, соответствующие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости и примесные донорные уровни E_i , соответствующие ионам Sm, находящимся в вакансиях подрешетки S. «Хвост локализованных состояний», при этом, простирается от дна зоны проводимости до энергии этих примесных донорных уровней E_i .

6.4. Исследование электропроводности и зонной структуры тонких поликристаллических пленок EuS

В работе [305], согласно сообщению авторов, в тонкопленочных струк-

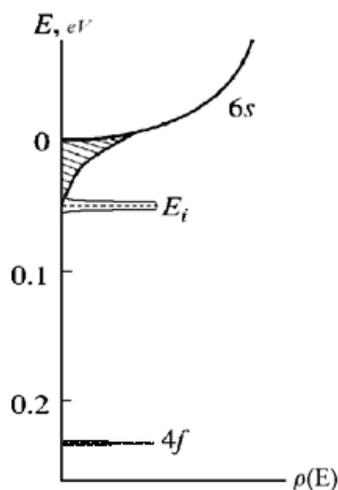


Рис.6.16. Схема зонной структуры тонкой пленки SmS в области дна зоны проводимости ($\rho(E)$ - плотность энергетических состояний) [A13].

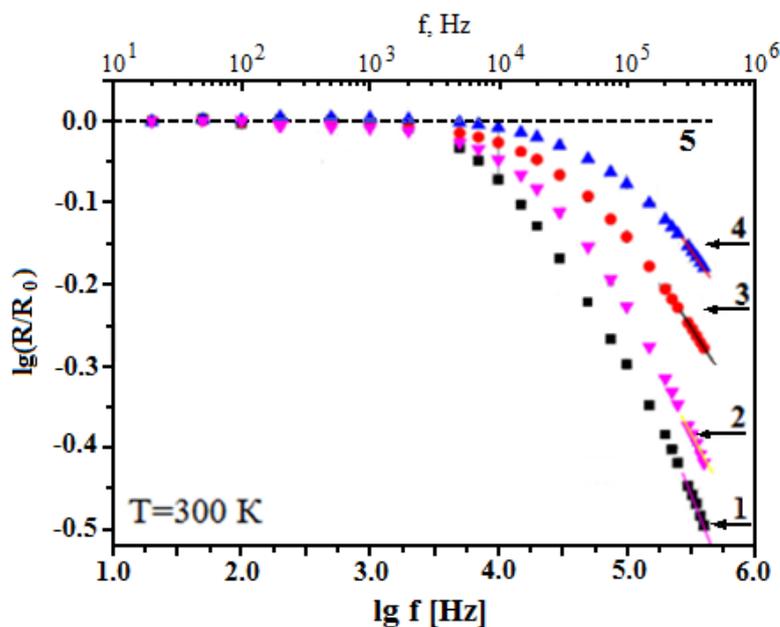


Рис.6.17. Частотные зависимости десятичного логарифма относительного электросопротивления пленки SmS при различных гидростатических давлениях [A13]

1 – $P = 0.1$ МПа; 2 – $P = 0.3$ ГПа; 3 – $P = 0.6$ ГПа; 4 – $P = 0.9$ ГПа;

5 – монокристалл SmS [47];

– прямые линии – касательные к зависимостям $\lg[R(\lg f)/R_0]$ в высокочастотной области при различных P ; тангенсы углов наклона касательных равны, соответственно, -0.43 ; -0.39 ; -0.25 ; -0.21 ; R_0 - электросопротивление пленки при $P = 0.1$ МПа.

турах на основе SmS был обнаружен существенный по величине термоэлектрический эффект. Решающее значение для величины эффекта, а, следовательно, и эффективности работы основанных на нем преобразователей тепловой энергии в электрическую, имеет структура примесных донорных уровней в указанных пленках, особенности строения которой начинали изучать в работе [46]. С целью обнаружения максимального возможного эффекта представляет интерес изучение вариативных структур примесных уровней, например, в тонких поликристаллических пленках твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ или EuS . Исследованию последних посвящена работа [A45]. Подобного рода исследования ранее не проводились, поскольку предполагалось, что тонкие пленки EuS в парамагнитной области (при температурах $T > 16.5$ К [1]) должны являться практически изоляторами, в связи с тем, что глубина залегания 4f-уровней ≈ 1.7 eV столь велика, что даже объемные образцы ведут себя как широкозонные полупроводники и обладают незначительной ($10^{-8} \div 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [1,134]) электропроводностью. Однако наши предварительные эксперименты показали, что высокая дефектность тонких поликристаллических пленок EuS приводит к заметной электропроводимости, обеспечивая возможность изучения в них процессов электропереноса.

В работе [A45] исследовались поликристаллические пленки EuS толщиной $0.4 \div 0.8 \text{ } \mu\text{m}$ на стеклянных (SiO_2) подложках. Пленки были получены по методике взрывного испарения в вакууме так же, как и пленки SmS в [46]. Они имели структуру типа NaCl и параметры кристаллической решетки $a = 5.97 \div 5.98 \text{ } \text{Å}$. Эти величины несколько выше, чем у объемных образцов EuS ($5.96 \text{ } \text{Å}$ [1]), однако, достаточно близки к ним. Характерные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения пленок EuS находились в пределах $200 \div 230 \text{ } \text{Å}$. Тонкие поликристаллические пленки SmS имеют такие же величины ОКР, что может свидетельствовать об одинаковой степени дефектности тех и других образцов, или, другими словами, примерно об одинаковой концентрации соответствующих

редкоземельных ионов (Sm или Eu), находящихся вне регулярных узлов подрешетки металла. Величина удельного сопротивления материала пленок EuS находилось в интервале от 1 до 40 $\Omega \cdot \text{cm}$.

В работе изучались температурные зависимости электросопротивления (R) пленок в диапазоне температур 120÷470 К. Измерения проводились в вакуумном термостате. Помимо температурных исследований изучались также частотные зависимости электросопротивления (R(f)) пленок до частоты $f=400 \text{ kHz}$ при двух температурах 290 К и 483 К, а также при двух значениях давления 0.1 МПа и 700 МПа при $T=300 \text{ K}$. На рис. 6.18 представлена зависимость электросопротивления пленки от обратной температуры, а на рис. 6.19 - рассчитанная по ней путем численного дифференцирования температурная зависимость энергии активации проводимости $E_a(T) = d[\ln R(T)]/d(1/T)$. На рис.6.19 можно различить две области с различным поведением функции $E_a(T)$. При $T < 370 \text{ K}$ наблюдается монотонное увеличение энергии активации от величин близких к нулю (при $T = 120 \text{ K}$ $E_a = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$) до $E_a \approx 0.35 \text{ eV}$ при $T=370 \text{ K}$. При $T > 370 \text{ K}$ величина E_a изменяется значительно медленнее, достигая максимального значения $E_a \approx 0.45 \text{ eV}$ при $T=460 \text{ K}$. Следует отметить, что для объемных поликристаллических образцов EuS были получены зависимости электросопротивления от обратной температуры [А46], в результате дифференцирования которых, помимо энергии активации связанной с 4f-уровнями ($\approx 1.7 \text{ eV}$), были обнаружены энергии активации электронов проводимости с энергетических уровней в интервале 0.3÷1.0 eV. Указанные уровни энергии можно связать с возбуждениями электронов в зону проводимости с дефектных уровней ионов Eu, находящихся вне регулярных узлов кристаллической решетки EuS. Аналогичная ситуация наблюдается в SmS, где имеются 4f-уровни ионов Sm, находящихся в регулярных узлах

Дальнейшая задача работы [А45] состояла в изучении особенностей строения энергетических уровней с энергиями активации, соответствующими низкотемпературной области исследования 120÷370К. Если продолжать

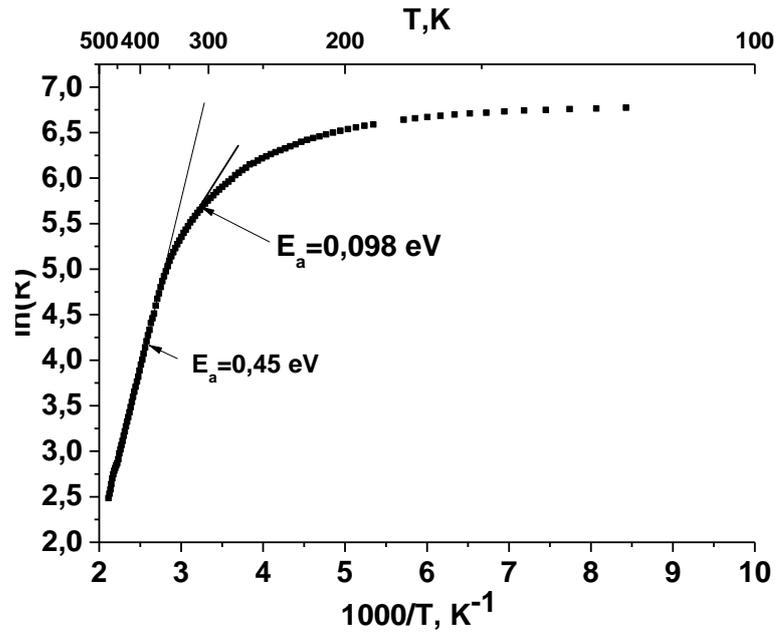


Рис.6.18. Зависимость логарифма электросопротивления пленки EuS от обратной температуры [A45]

– отрезки прямых – касательные к зависимости $\ln R(1/T)$ в двух точках, которым соответствуют расчетные энергии активации свободных носителей тока E_a .

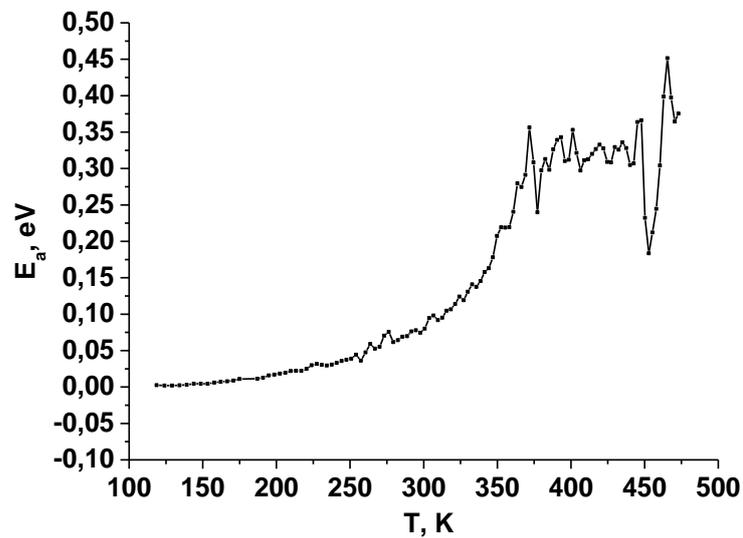


Рис.6.19. Температурная зависимость энергии активации свободных носителей тока в пленке EuS [A45].

аналогию с пленками SmS, то в этой области температур должна иметь место прыжковая проводимость. С целью проверки этого предположения была исследована частотная зависимость электросопротивления пленки EuS при $T=290$ К, представленная на рис.6.20. Из рисунка видно, что пленка имеет ярко выраженную частотную зависимость электросопротивления, характерную для прыжковой проводимости и описываемую соотношением $R \sim f^{-s}$, где f – частота, а $s \approx 0,8$ – степенной показатель [234]. Полученные результаты дают основания полагать, что электропроводность в тонких поликристаллических пленках EuS во всем рассматриваемом интервале температур имеет комбинированный механизм, состоящий из зонной и прыжковой проводимостей. При этом низкотемпературный интервал отражает в основном прыжковый механизм проводимости электронов между локализованными состояниями вблизи дна зоны проводимости, а в высокотемпературной части (см. рис.6.18) доминируют забросы с примесных уровней E_i в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости, а при повышении температуры - в саму зону проводимости. Увеличение энергии активации при увеличении температуры от 120 до 370 К обусловлено включением в процессы электропереноса электронов, эмитированных со все более и более глубоких локализованных состояний. Величина $E_a \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ eV при этом характеризует расстояние между уровнем E_i и окончанием области этих локализованных состояний. Иными словами, «хвост» плотности локализованных состояний начинается практически от указанных уровней. В этом случае зонную структуру пленок можно изобразить так, как показано на рис.6.21. Для подтверждения наличия в пленках EuS комбинированного механизма электропроводности нами были исследована частотная зависимость электросопротивления при температуре $T=480$ К, приведенная на рис.6.20. Из представленных данных следуют два факта. Первый заключается в том, что в пленках EuS существует заметная прыжковая электропроводность и при комнатной температуре, и при $T=480$ К, и, второй -

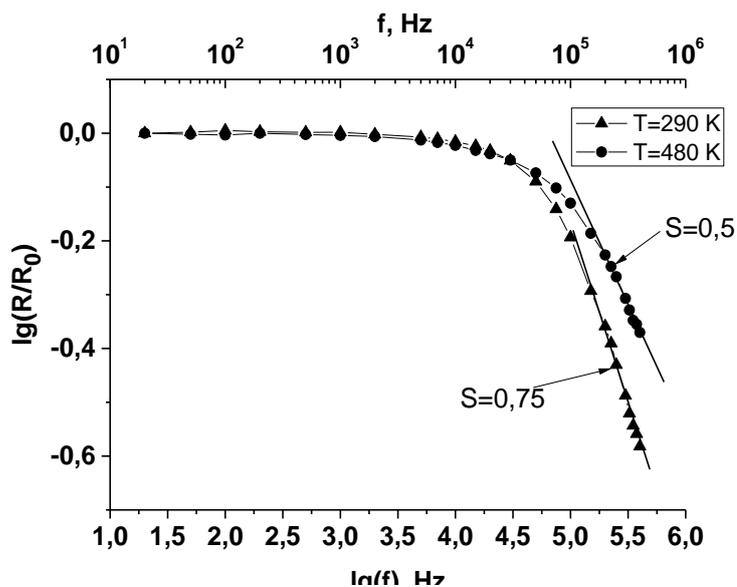


Рис.6.20. Частотные зависимости логарифмов приведенного электросопротивления пленки EuS при температурах 290 К и 480 К [А45] – отрезки прямых – линейные аппроксимации частотных зависимостей логарифмов приведенного электросопротивления, которым соответствуют расчетные значения показателя s с степенной зависимости электросопротивления пленки EuS от частоты.

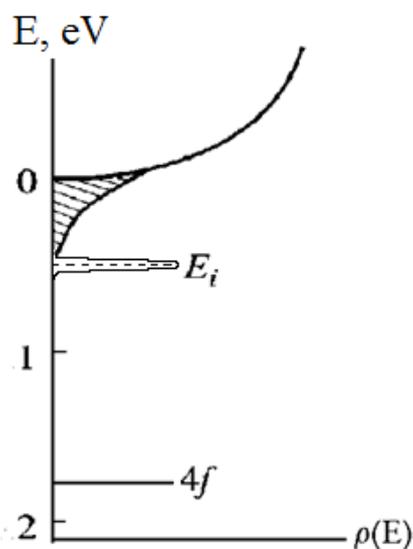


Рис.6.21. Схема строения дна зоны проводимости и примесных уровней пленок EuS [А45].

с ростом температуры наблюдается уменьшение доли прыжковой проводимости в электропереносе, о чем свидетельствует уменьшение наклона частотной зависимости электросопротивления. Полученные результаты вполне объяснимы, поскольку при повышении температуры увеличивается количество электронов, активированных в зону проводимости с донорных примесных уровней E_i . Зонные электроны благодаря более высокой подвижности шунтируют прыжковую проводимость. Поскольку тонкие поликристаллические плёнки EuS и SmS имеют сходные механизмы электропереноса были все основания полагать, что плёнки EuS обладают также высокой чувствительностью электросопротивления к давлению. С целью проверки этого предположения нами были проведены измерения электросопротивления плёнок EuS при одноосной деформации и при гидростатическом сжатии. Оказалось, что коэффициенты тензочувствительности $K = \Delta R / (R \cdot \varepsilon)$ (ε – относительная деформация плёнки, наклеенной на изгибающуюся стальную балку) полученные на различных образцах имели крайне низкие для полупроводников значения, лежащие в пределах $2.5 \div 4.7$. Барические коэффициенты сопротивления всестороннего сжатия $B = \partial(\ln R) / \partial P$ для двух плёнок из испытываемой партии оказались равными -0.135 GPa^{-1} и -0.159 GPa^{-1} . Зависимости электросопротивления этих плёнок EuS от давления гидростатического сжатия представлены на рис.6.22. В результате проведенных экспериментов установлено, что величины K и B для тонких поликристаллических плёнок EuS примерно на порядок ниже таковых, характерных для плёнок SmS. Для объяснения полученных результатов нами были исследованы частотные зависимости электросопротивления плёнки EuS при двух значениях давления: атмосферном и 700 МПа (см.рис.6.23). Из представленных данных следует, что электроперенос в тонких поликристаллических пленках EuS осуществляется преимущественно по прыжковому механизму. Прыжковая проводимость слабо зависит от давления

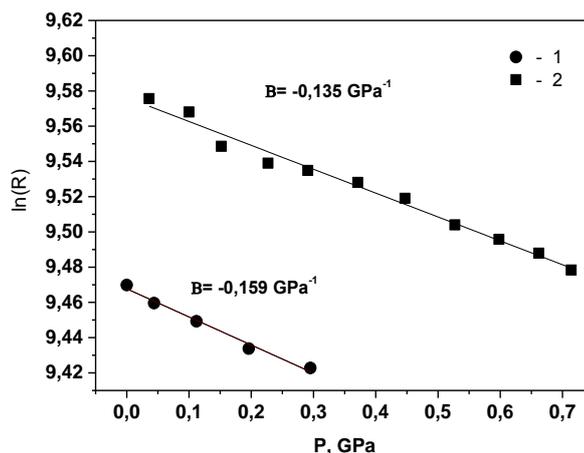


Рис.6.22. Барические зависимости логарифма электросопротивления пленок EuS [A45]

– отрезки прямых – линейные аппроксимации барических зависимостей $\ln(R)$ пленок EuS, которым соответствуют расчетные значения барического коэффициента электросопротивления B .

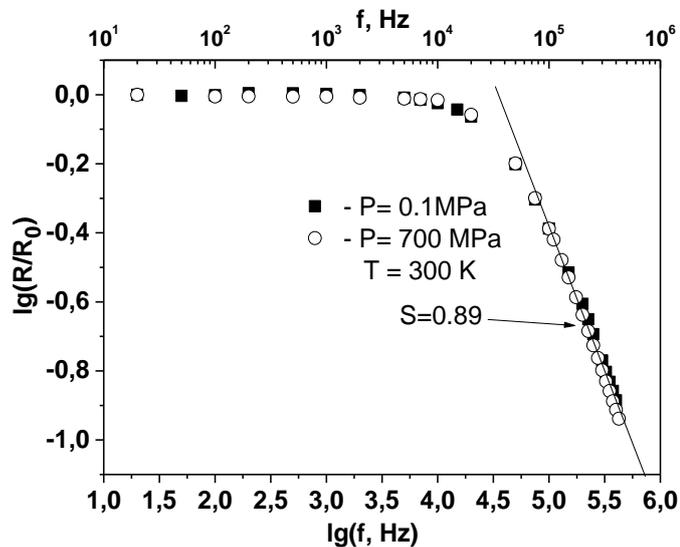


Рис.6.23. Частотные зависимости логарифма, приведенного электросопротивления пленки EuS при давлениях 0.1 МПа и 700 МПа [A45]

– отрезок прямой – линейная аппроксимация частотной зависимости $\ln(R/R_0)$ при $P=0.1$ МПа, которой соответствует расчетное значение показателя s степенной зависимости электросопротивления пленки EuS от частоты.

кристаллических пленках EuS являются таковые, соответствующие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости и примесные донорные уровни E_i , соответствующие ионам Eu, находящимся в вакансиях подрешетки серы. «Хвост» локализованных состояний, при этом, простирается от дна зоны проводимости до энергии этих примесных донорных уровней E_i .

Зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS подобна таковой пленок SmS, отличаясь лишь бóльшей глубиной залегания 4f- и примесных уровней.

6.5. Исследование влияния температурных деформаций на барический коэффициент сопротивления тонких поликристаллических пленок SmS

В работах [A39,A42] проводилось исследование температурных зависимостей барочувствительности барорезисторов, изготовленных на основе тонких поликристаллических пленок моносulfида самария, сформированных на подложках (носителях) из различных материалов. В результате проведенных экспериментов была показана возможность использования таких пленок в качестве первичных преобразователей датчиков механических величин в температурном диапазоне от -30°C до 223°C ($243\div 496$ К) и приведены примеры их использования для решения ряда технических проблем. Однако в различных отраслях науки и техники существуют задачи, требующие применения более низкотемпературных датчиков механических величин. В связи с этим интересным и перспективным представлялось проведение исследований температурных зависимостей БКС тонких поликристаллических пленок SmS в низкотемпературной области, тем более что ранее были получены обнадеживающие результаты в ходе проведения аналогичных экспериментов на монокристаллах SmS [233].

С указанной целью поликристаллические пленки SmS, нанесенные методом взрывного испарения в вакууме на стеклянные подложки [192], подвергались гидростатическому сжатию газообразным гелием при

температурах $T \geq 77$ К [A47]. При каждой фиксированной температуре проводилось измерение электросопротивления пленки при повышении и сбросе давления. Барический коэффициент электросопротивления, B , рассчитывался по формуле:

$$B = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial P} = \frac{\partial \ln R}{\partial P} \quad (6.27)$$

$$\text{или } B = \frac{\Delta R}{R \Delta P}, \quad (6.28)$$

где R электросопротивление испытуемой пленки, ΔR – приращение электросопротивления, P - давления всестороннего сжатия. На основании полученных данных строилась температурная зависимость $B(T)$. Поскольку, как будет показано ниже (см. также [A42]), для материала SmS существует взаимно однозначное соответствие между его коэффициентом тензо-чувствительности и БКС, эксперименты с одноосной деформацией пленки представлялись излишними.

Результаты исследования $B(T)$ пленки SmS приведены на рис.6.26. Здесь же с иллюстративной целью размещен график зависимости модуля коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия $|P_g(T)|$ ¹⁶⁾ для монокристалла SmS из [233].

Обращает на себя внимание наличие особенностей в виде острых максимумов на зависимостях $|B(T)|$ и $|P_g(T)|$ для пленки и монокристалла SmS. В работе [233] указанная особенность для монокристалла была объяснена наличием в последнем донорных уровней с энергией активации $E_d \approx 3.5$ meV относительно дна зоны проводимости, что соответствует температуре $T \approx 40$ К и некоторого количества свободных носителей заряда в зоне проводимости. При более низких температурах коэффициент пьезосопротивления P_g «вымораживается» вследствие недостаточной для термоактивации доноров тепловой энергии, а при более высоких температурах

¹⁶⁾ Величины B и $P_g < 0$, поэтому удобнее работать с их модулями.

($T > 60$ К) истощается концентрация неионизированных доноров. В пленке максимум зависимости $|B(T)|$ сдвинут в сторону более высоких температур - до $T \approx 90$ К. Подобный эффект может быть объяснен температурной деформацией пленки SmS под влиянием подложки, с которой они имеют различные термические коэффициенты расширения. А priori понятно, что величина температурного сдвига максимума $|B(T)|$ в пленке будет зависеть и от материала подложки и от технологии напыления пленки. Поскольку температурный коэффициент расширения SmS превосходит таковой стеклянной подложки, пленка в рассматриваемом случае находится под действием деформаций растяжения, и упомянутые донорные уровни E_d в ней просто заглублены относительно их положения в монокристалле. Соответственно, их энергия активации при этом возрастает. Высказанное предположение можно проверить путем проведения расчетов изменения удельных объемов монокристалла и пленки при изменении температуры и далее в рамках теории деформационного потенциала оценить глубину залегания примесных донорных уровней в последней.

Изменение удельного объема пленки $(\Delta V/V)_{пл} = Sp(\epsilon_{ij})$, где ϵ_{ij} – компоненты тензора деформации; i и j – пробегает значения 1,2,3.

Компоненты $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{cm}(T) dT = \bar{\alpha}_{cm} \cdot \Delta T$, где $\alpha_{cm}(T)$ – температурная

зависимость линейного коэффициента термического расширения стеклянной

подложки; $\bar{\alpha}_{cm} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{cm}(T) dT / \Delta T$ – усредненный линейный коэффициент

теплового расширения стекла; T_1 – температура подложки пленки SmS в процессе ее формирования (720 К), T_2 – температура проведения экспери-

мента (≥ 77 К); $\Delta T = T_2 - T_1$. Компонента $\epsilon_{33} = (\bar{\alpha}_{SmS} - 2\bar{\nu}_{SmS} \bar{\alpha}_{cm}) \cdot \Delta T$, где $\bar{\nu}_{SmS}$ –

усредненный по всем неэквивалентным кристаллографическим направлениям

в кристаллитах пленки SmS коэффициент Пуассона [A14], $\bar{\alpha}_{SmS}$ – усредненный

линейный коэффициент теплового расширения SmS (определяется аналогично $\bar{\alpha}_{cm}$). Отсюда следует, что $(\Delta V/V)_{пл} = [2\bar{\alpha}_{cm}(1-\bar{V}_{SmS}) + \bar{\alpha}_{SmS}] \cdot \Delta T$.

Величины \bar{V}_{SmS} , $\bar{\alpha}_{cm}$ и $\bar{\alpha}_{SmS}$ равны, соответственно, 0.21, $(4\div 6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [A14,299,306]. Максимальное отношение изменений удельных объемов монокристалла и пленки $(\Delta V/V)_{SmS}/(\Delta V/V)_{пл} = 1.67$. Если исходить из предположения, что деформационный потенциал донорных уровней E_d в монокристалле и пленке одинаков, то в последней их глубина залегания относительно дна зоны проводимости составит $E_{d(пл)} = 1.67 \cdot E_{d(кр)} = 5.9 \text{ meV}$, что соответствует $T \approx 70 \text{ K}$. Разница между температурой максимума пика и выраженной в единицах температуры энергией активации донорных уровней $E_{d(пл)}$, которые ответственны за его наличие, определяется положением последних относительно уровня химического потенциала.

Низкотемпературная граница применения поликристаллических пленок моносulfида самария в качестве материала для тензо- и барорезисторов, даже при больших значениях БКС, обуславливается приемлемым для данных условий эксплуатации температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) пленки и температурным коэффициентом БКС, определяемым по формуле:

$$\gamma = \frac{1}{B} \cdot \frac{\partial B}{\partial T} = \frac{\partial \ln B}{\partial T} . \quad (6.29)$$

Однако, если первый (ТКС) еще удастся скомпенсировать, например, применением мостовых схем для регистрации сигналов с датчиков, то второй не поддается термокомпенсации так просто, и именно его температурная зависимость определяет нижнюю температурную границу применимости пленочных тензо- и барорезисторов на основе SmS. Как видно из графика зависимости $\gamma(T)$ от температуры на рис. 6.27 этот температурный предел эксплуатации составляет $\approx 150 \text{ K}$ или -123°C , поскольку до этой температуры γ изменяется слабо и имеет небольшую величину.

6.6. Метод тестовые испытания полупроводниковых тензорезисторов на основе тонких пленок SmS

В процессе промышленного производства резистивных полупроводниковых тензодатчиков некоторая их часть, представляющая случайную выборку из партии готовых изделий, изымается для проведения тестовых испытаний с целью определения средней по партии величины коэффициента тензочувствительности $K = \Delta R / (R \cdot \varepsilon)$, где R , ΔR и ε электросопротивление, приращение электросопротивления и деформация датчика, соответственно. Поскольку повторное использование прошедших тестирование датчиков невозможно, себестоимость единицы продукции увеличивается. В производстве тонкопленочных тензорезисторов на основе полупроводниковых пленок SmS таких экономических потерь можно избежать, если полностью изменить процесс тестирования датчиков, сводя его к определению величины барического коэффициента электросопротивления $B = \partial \ln R / \partial P$ (P - давление) в гидростатической и химически инертной по отношению к материалу пленки среде, и уже далее путем перерасчета величины указанного параметра получать искомое значение K . Это принципиально возможно, поскольку в датчиках на основе SmS изменение удельной электропроводности обусловлено изменением удельного объема тензочувствительного слоя под действием деформации [297].

В работе [A42] приведен вывод соотношения между коэффициентом тензочувствительности K и барическим коэффициентом электросопротивления B для тонкопленочных тензо- и барорезисторов на основе SmS. Коэффициент тензочувствительности $K = \Delta R / (R \cdot \varepsilon) = (\Delta R / R) / (\Delta l / l)$; $\varepsilon = \Delta l / l = \frac{P_{\perp}}{E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}}$; $R = \rho l / S$, где l - длина тензочувствительного слоя датчика (пленка SmS), S - площадь поперечного сечения пленки, $E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}$ - модуль Юнга подложки, P_{\perp} -

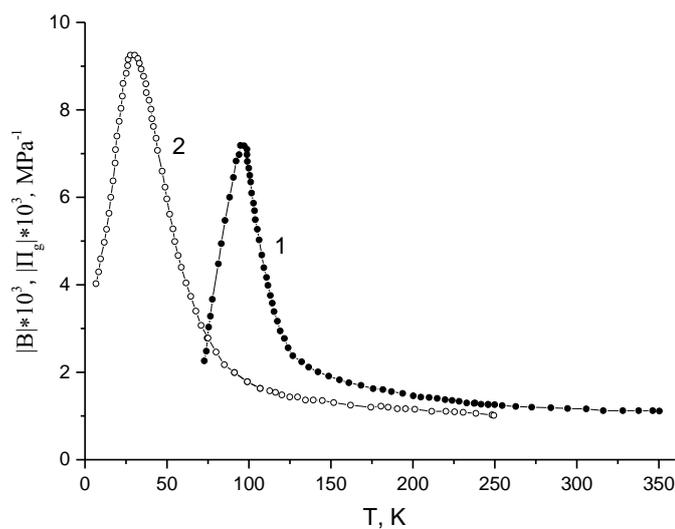


Рис.6.24. Температурные зависимости модулей БКС тонкой поликристаллической пленки SmS (1) и коэффициента пьезосопротивления гидростатического сжатия и монокристалла SmS (2) с «золотой фазой» на поверхности [A47].

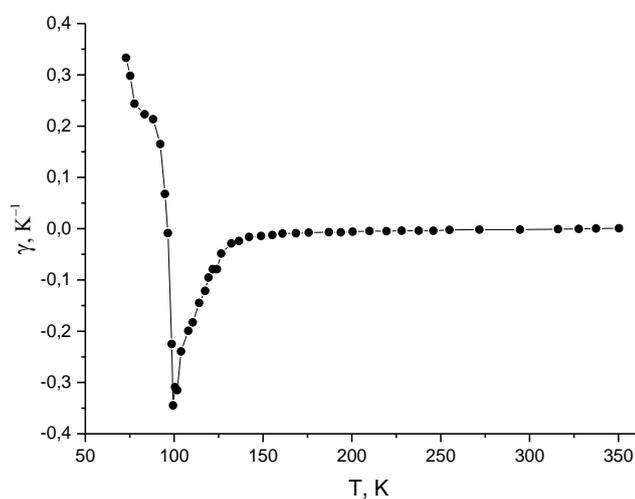


Рис.6.25. Температурная зависимость $|B(T)|$ полупроводниковой поликристаллической пленки SmS на стеклянной подложке [A47].

напряжение растяжения (сжатия) датчика, приложенное вдоль направления 1,
 ρ - удельное электросопротивление тензочувствительного слоя [296].

Путем несложных преобразований, учитывая различие упругих свойств материалов пленки SmS и подложки, получаем:

$$K = 1 + \bar{\nu}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}} \pm E_{\text{подл.}}^{\text{ю}} \cdot \frac{\partial \rho}{\rho \cdot \partial P_{\perp}} = 1 + \bar{\nu}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}} \mp E_{\text{подл.}}^{\text{ю}} \cdot \frac{\partial \sigma}{\sigma \cdot \partial P_{\perp}} =$$

$$1 + \bar{\nu}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}} \mp E_{\text{подл.}}^{\text{ю}} \cdot \frac{\partial n}{n \cdot \partial P_{\perp}}, \quad (6.30)$$

где $\bar{\nu}_{\text{SmS}}$ - коэффициент Пуассона поликристаллической пленки SmS, $\nu_{\text{подл.}}$ - коэффициент Пуассона подложки, σ - удельная электропроводность пленки SmS и n - концентрация свободных носителей заряда (электронов проводимости) в ней. Замена σ на n допустима, поскольку подвижность электронов проводимости под давлением в пленках SmS не меняется [181].

Согласно общепринятой модели электропереноса в SmS [37] электроны активируются в зону проводимости с различных донорных уровней, включая 4f-уровни, имеющих различные деформационные потенциалы Ξ_i , где i - номер уровня. Парциальные концентрации электронов, активированных с этих донорных уровней, определяются величинами их деформационных потенциалов и сжимаемостью воспринимающей напряжения структуры.

Для одноосного сжатия (растяжения) относительное изменение объема

$$\frac{\Delta V}{V} = \mp \varepsilon_{ii} = \mp \frac{P_{\perp}}{E_{\text{подл.}}^{\text{ю}}} \cdot [1 - (\bar{\nu}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}})], \quad (6.31)$$

где $i=1,2,3$ и по повторяющимся индексам предполагается суммирование.

Сжимаемость в этом случае будет определяться выражением:

$$\beta_{\perp} = \frac{\partial \Delta V}{V \partial P_{\perp}} = \frac{1}{E_{\text{подл.}}^{\text{ю}}} \cdot [1 - (\bar{\nu}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}})]. \quad (6.32)$$

Логарифмическую производную концентрации свободных носителей тока по давлению $\frac{\partial n}{n \cdot \partial P_{\perp}}$ можно записать аналогично [A40], обобщив приведенную там формулу на случай счетного числа m донорных уровней с деформационными потенциалами Ξ_i и вырождением $j(i)$. Тогда для коэффициента тензочувствительности K получаем выражение:

$$K = 1 + \bar{v}_{SmS} + \nu_{подл.} \mp E_{подл.}^{ю} \cdot \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j \varepsilon_i}{(n+\zeta)} \cdot \beta_{\perp} =$$

$$1 + \bar{v}_{SmS} + \nu_{подл.} \mp E_{подл.}^{ю} \cdot \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j}{(n+\zeta)} \cdot [1 - (\bar{v}_{SmS} + \nu_{подл.})], \quad (6.33)$$

где $\vartheta_i^j = \left. \frac{\partial N_i(\mu^*, E_i^j)}{\partial E_i^j} \right|_{\mu^* = \text{const}}$; $\zeta = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \left. \frac{\partial N_i(\mu^*, E_i^j)}{\partial \mu^*} \right|_{E_i^j = \text{const}}$; N_i –

концентрация электронов, активированных в зону проводимости с i -го

примесного уровня; $F_{\gamma}(\mu^*) = \int_0^{\infty} \frac{x^{\gamma} dx}{1 + \exp(x - \mu^*)}$ – интеграл Ферми степени γ ; $f_0 = [1$

$+ \exp(x - \mu^*)]^{-1}$ – функция распределения Ферми-Дирака; μ – химический

потенциал; $\mu^* = \mu/kT$ – приведенный химический потенциал; $\Theta_{\gamma}(\mu^*) =$

$\int_0^{\infty} (-\frac{\partial f_0}{\partial x}) x^{\gamma} dx = F_{\gamma}(\mu^*)/\Gamma(\gamma+1)$; $\Gamma(\gamma+1)$ – гамма-функция [241]; $\gamma=1/2$.

Для барического коэффициента сопротивления $B = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial p_g} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial p_g}$ по

анalogии с (6.33) можно записать:

$$B = - \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j \varepsilon_i}{(n+\zeta)} \cdot \beta_g =$$

$$- \frac{1}{E_{подл.}^{ю}} \cdot \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j}{(n+\zeta)} \cdot \left[\frac{E_{подл.}^{ю}}{E_{SmS}^{ю}} + 2 \cdot (1 - \bar{v}_{SmS} - 2\nu_{подл.}) \right], \quad (6.34)$$

где β_g – объемная сжимаемость.

Из (6.33) и (6.34) находим искомое соотношение между K и B :

$$K = 1 + \bar{v}_{SmS} + \nu_{подл.} \mp B \cdot E_{подл.}^{ю} \cdot \frac{[1 - (\bar{v}_{SmS} + \nu_{подл.})]}{\left[\frac{E_{подл.}^{ю}}{E_{SmS}^{ю}} + 2 \cdot (1 - \bar{v}_{SmS} - 2\nu_{подл.}) \right]}. \quad (6.35)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что в конечную формулу (6.35) параметры зонной структуры пленки SmS уже не входят в силу изотропности тензо(баро)резистивного эффекта, в основе которого лежит сферическая симметрия строения дна зоны проводимости, образованного состояниями ионов Sm s-типа.

Справедливость выражения (6.35) можно проверить экспериментально. С этой целью стандартный тензодатчик на основе пленки SmS, напыленной на металлическую константановую подложку через изолирующий слой SiO₂, был подвергнут гидростатическому сжатию в среде полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 до давления $P=0.62$ GPa. Барическая зависимость логарифма электросопротивления пленки приведена на рис.6.28. По наклону зависимости $\ln R(P)$ был определен коэффициент $B = -0.88$ GPa⁻¹. Модуль Юнга материала подложки (константана) = $1.63 \cdot 10^{11}$ Pa, коэффициент Пуассона – 0.33, модуль Юнга поликристаллического SmS $\bar{E}_{SmS}^0 = 0.83 \cdot 10^{11}$ Pa, коэффициент Пуассона – 0.21 [A40]. На основании этих данных по формуле (6.35) была рассчитана величина коэффициента тензочувствительности K , которая оказалась равной $K=33.2$. Далее испытуемый образец был подвергнут одноосной деформации на установке для калибровки тензорезисторов и для него было получено значение $K= 33.4$. Как видно величина коэффициента тензочувствительности K , рассчитанного по величине B , превосходно совпадает с его экспериментально определенным значением. Это дает возможность рассчитать и построить справочные таблицы перевода величин B в величины K для пленок SmS, напыленных на различные подложки. В табл. 6.2, в частности, представлены такие переводные данные для пленок SmS на стеклянной и константановой подложках.

6.7. Выводы главы VI

1. Барорезистивный эффект в тонких поликристаллических пленках SmS носит концентрационный характер, его величина (барический коэффициент электросопротивления) определяется исходной концентрацией свободных носителей тока в тензочувствительном полупроводниковом слое, а также упругими свойствами последнего и подложки.
2. Проведен расчет барического коэффициент сопротивления пленки SmS на стеклянной подложке $B = \partial(\ln R)/\partial P$, максимальная по модулю величина которого составила $2.03 \cdot 10^{-3}$ MPa⁻¹ при комнатной температуре.

3. Энергетический спектр примесных состояний в тонких поликристаллических пленках полупроводникового SmS характеризуется донорными уровнями, соответствующими локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости и таковыми, более заглубленными, с энергией активации $E_i \approx 0.045$ eV, соответствующими катионам Sm, находящимся в вакансиях подрешетки S. «Хвост локализованных состояний», при этом, простирается от дна зоны проводимости до энергии этих примесных донорных уровней.
4. Электроперенос в тонких поликристаллических пленках полупроводникового SmS в интервале температур $4.2 \div 300$ К обусловлен зонной и прыжковой составляющими электропроводности.
5. Энергетические спектры зонных и примесных состояний тонких поликристаллических пленок EuS и SmS подобны, отличаясь лишь большей глубиной залегания 4f- и примесных уровней в EuS.
6. Электроперенос в тонких поликристаллических пленках полупроводникового EuS осуществляется преимущественно прыжковым механизмом электропроводности. Слабая зависимость прыжковой проводимости от давления и деформации обуславливает небольшую величину коэффициента тензочувствительности пленок EuS, сравнимую с таковой у металлов ($K=2.5 \div 4.7$).
7. Низкотемпературная граница применения поликристаллических пленок моносульфида самария в качестве материала для тензо- и барорезисторов соответствует $T \approx 150$ К или -123°C .
8. Предложен способ неразрушающего определения и контроля коэффициентов тензочувствительности тензодатчиков на основе тонких поликристаллических пленок SmS посредством измерения их коэффициентов барочувст-

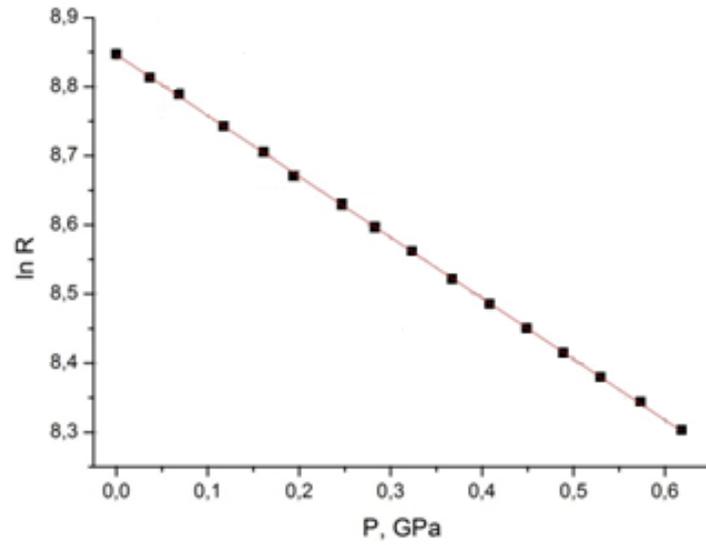


Рис.6.26. Барическая зависимость логарифма электросопротивления (R) пленочного тензодатчика на основе SmS на подложке из константана [A42].

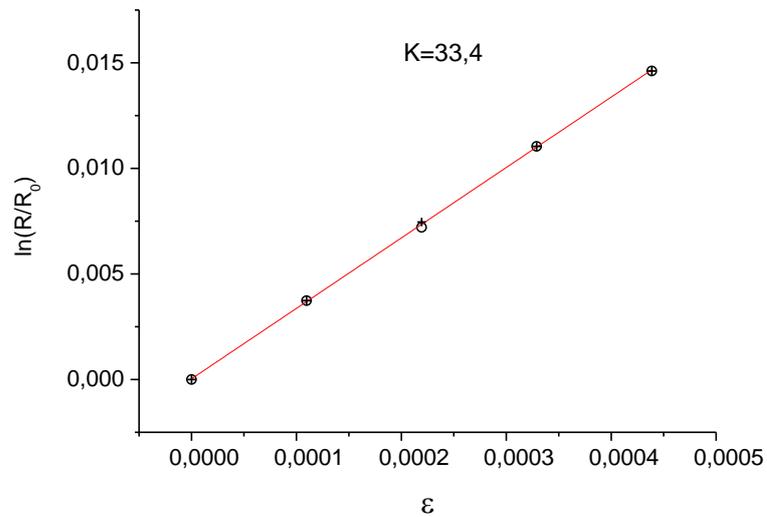


Рис.6.27. Зависимость логарифма приведенного электросопротивления пленочного тензодатчика на основе SmS на подложке из константана от относительной деформации [A42].

вительности в химически инертных жидких или газообразных средах с последующим перерасчетом последних в первые.

Таблица 6.2. Соответствие барических коэффициентов сопротивления B коэффициентам тензочувствительности K для поликристаллических пленок SmS на подложках из стекла и константана

$B \cdot 10^{-3}, \text{MPa}^{-1}$	K для подложки из стекла с параметрами: $E_{ю} = 80$ GPa; $\nu=0.2$	K для подложки из константана с пара- метрами: $E_{ю} = 163$ GPa; $\nu=0.33$
0,5	14,9	19,54
0,6	17,6	23,14
0,7	20,3	26,74
0,8	23,0	30,34
0,9	25,7	33,94
1,0	28,4	37,54
1,1	31,1	41,14
1,2	33,8	44,74
1,3	36,5	48,34
1,4	39,5	51,94
1,5	41,9	55,54
1,6	44,6	59,14
1,7	47,3	62,74
1,8	50,0	66,34
1,9	52,7	69,94
2,0	55,4	73,54
2,1	58,1	77,14
2,2	60,8	80,74
2,3	63,5	84,34
2,4	66,2	87,94
2,5	68,9	91,54
2,6	71,6	95,14
2,7	74,3	98,74
2,8	77,0	102,34
2,9	79,7	105,94
3,0	82,4	109,54

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключительной части настоящей работы обобщены результаты проведенных автором научных исследований в соответствии с поставленными целями и задачами, перечисленными во Введении, и сформулированы основные выводы.

1. Разработана и внедрена в практику научно-исследовательской работы автономная малогабаритная трехконная камера высокого гидростатического давления до 1.5 GPa. С помощью указанной камеры: 1) при исследовании аномального рассеяния света, возникающего вблизи температуры фазового перехода, были получены в широком температурном интервале и давлений фазовые диаграммы кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 ; 2) наблюдались *in situ* прямой и обратный фазовые превращения в SmS под давлением.

В результате исследований SmS было установлено, что при обратном фазовом переходе, обусловленном уменьшением давления в камере до атмосферного, испытываемые образцы сохраняют на поверхности «золотую фазу», видимую в отраженном свете. Следовательно, полного перехода SmS в исходное полупроводниковое состояние при сбросе давления в камере не наблюдается.

2. Разработана двухступенчатая камеры высокого литостатического давления, на которую было получено авторское свидетельство №1655004 «Устройство для создания сверхвысокого давления», приоритет от 22 февраля 1989 г. Вариант камеры, реализованный на базе промышленного аппарата высокого давления для синтеза порошков алмазов и КНБ, с внутренними наковальнями из композиционного материала на основе КНБ, позволил поднять предельное давление в эксперименте в два раза – до 12 GPa.

3. Разработано и внедрено усовершенствование в АД с алмазными наковальнями для работы в барическом диапазоне до 35 GPa. Получено авторское свидетельство №1621244 «Устройство для создания сверхвысокого давления», приоритет от 23 января 1989 г.

4. Методом измерения термоэдс в области давлений до 9 GPa вблизи комнатной температуры были зафиксированы первые пять фазовых переходов в поликристаллическом висмуте. Предлагается использовать регистрацию фазовых переходов в Bi методом термоэдс для калибровки аппаратов литостатического сжатия до 9 GPa в одном цикле.

5. В результате исследования барической зависимости электросопротивления при комнатной температуре в области давлений 10÷12 GPa в монотеллуриде самария зафиксированы прямой и обратный структурные фазовые переходы типа $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{CsCl}$. Предложено использовать монокристаллы полупроводникового SmTe в качестве электрорезистивных реперов для калибровки аппаратов высокого давления в указанной барической области (10÷12 GPa). Получено авторское свидетельство №1660458 «Реперное вещество для датчиков высоких давлений», приоритет от 1 ноября 1989 г.

6. Проведены исследования барических зависимостей электросопротивления, термоэдс при $T=300$ К и энергии активации свободных носителей тока в монохалькогенидах самария в области гидростатических давлений до 9 GPa и литостатических давлений до 12 GPa. Установлено, что во всех халькогенидах самария фазовому переходу в СПВ катионов предшествует переход в металлическое состояние. Анализ полученных экспериментальных зависимостей $R(P)$, $S(P)$ и $E_a(P)$ с привлечением ранее полученных данных по исследованию эффекта Холла в SmS и SmSe под давлением, а также расчет барических зависимостей концентраций электронов проводимости и их подвижностей в области давлений 3÷4 GPa в SmTe позволили прийти к выводу, что дно зоны проводимости SmX образовано $6s$ -орбиталями катионов.

7. Проведено изучение зависимостей электросопротивления и термоэдс монокристаллов гексаборидов Sm , Eu и Yb под давлением до 11 GPa и комнатной температуре. Установлено, что под действием всестороннего сжатия ≈ 8 GPa и $T=300$ К в гексаборидах Eu и Yb наблюдается фазовый переход в СПВ катионов.

В гексабориде Sm СПВ катионов при $T=300$ К сохраняет устойчивость вплоть до 11 GPa. Высказано предположение, что переход катионов Sm в устойчивое трехвалентное состояние возможен при давлениях, значительно превышающих 20 GPa.

8. Проведено исследование барических зависимостей электросопротивления, термоэдс и энергии активации свободных носителей заряда монокристаллов EuO до 10 GPa вблизи комнатной температуры. Обнаружен фазовый переход EuO в металлическое состояние под давлением 10 GPa. Из анализа данных по исследованию барической зависимости термоэдс EuO следует, что при указанном давлении перехода катионов Eu в СПВ не наблюдается.

9. Проведено исследование зависимостей электросопротивления и термоэдс при комнатной температуре, а также энергии активации свободных носителей заряда в монокристаллах YbS, отличающихся по своим электрическим параметрам, при гидростатическом сжатии до 9 GPa. Установлено, что высокоомные образцы, характеризующиеся значениями $\rho \approx 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ и $S \approx +150 \text{ } \mu\text{V/K}$, испытывают фазовый переход полупроводник-металл под давлением $P=8.2$ GPa, в то время как низкоомные образцы с $\rho \approx 3 \cdot 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, $S \approx +570 \text{ } \mu\text{V/K}$ становятся металлами при давлении $P \approx 8.7$ GPa согласно экстраполяции зависимости $E_a(P)$ в точку $E_a=0$.

На основании экспериментальных данных по изучению барических зависимостей электросопротивления и термоэдс в диапазоне давлений до 20 GPa при комнатной температуре установлено, что фазовый переход в СПВ катионов в YbS происходит под давлением $P \approx 12 \pm 1$ GPa.

10. Исследование термоэдс Yb, Pr, Tm и Lu при всестороннем сжатии до 11 GPa при $T=300$ К показало, что поликристаллы Yb претерпевают фазовый переход в тяжелофермионное СПВ под давлением $P \approx 4.0$ GPa. Зависимости термоэдс Tm и Lu от давления в области до 11 GPa и $T=300$ К представляют собой плавные немонотонные кривые, причем для Tm $S(P) > 0$, для Lu $S(P) < 0$ во всей исследованной барической области. Зависимость термоэдс Pr от

давления литостатического сжатия до 9 GPa и $T=300$ K повторяет таковую, полученную ранее в условиях гидростатики.

11. Проведены исследования термоэдс и электросопротивления монокристаллов монохалькогенидов самария вблизи комнатной температуры под давлением до 35 GPa, анализ которых позволил прийти к заключению, что катионы Sm в указанных соединениях находятся в трехвалентном состоянии при давлениях, превышающих 30 GPa.

12. Проведено исследование термоэдс монохалькогенидов лантана (LaX) при всестороннем сжатии до 22 GPa и гексаборида лантана (LaB_6) до 11 GPa при комнатной температуре. Показано, что термоэдс LaX во всем исследованном диапазоне давлений не выходит за пределы узкого интервала значений $+(0.7\div 4)$ $\mu\text{V/K}$, термоэдс LaB_6 изменяется в пределах $-(1.0\div 1.8)$ $\mu\text{V/K}$. Подобные не высокие величины термоэдс характеризуют низкие значения плотностей электронных состояний на уровне химического потенциала в указанных соединениях. Поскольку структурные фазовые переходы в LaSe и LaTe при высоких давлениях до 22 GPa не вызывают заметной перестройки плотностей электронных состояний на уровне химического потенциала, постольку значения их термоэдс практически не изменяются. Монохалькогениды лантана и гексаборид лантана могут служить своеобразными реперными материалами, барические зависимости термоэдс которых можно сравнивать с таковыми у других, родственных соединений и, тем самым, оценивать валентные состояния входящих в их состав РЗ-элементов.

13. Синтезирован новый редкоземельный полупроводник – моновисмутид лантана (LaBi). Это первое соединение группы монониктидов РЗЭ (класс соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$), которое проявляет полупроводниковые свойства. Рентгеноструктурный и фазовый анализы показали, что LaBi при нормальных условиях кристаллизуется в структурном типе B1, имеет постоянную кристаллической решетки $a=6.57(1)$ Å и область когерентного рассеяния рентгеновских лучей $L\approx 320$ Å. При указанных условиях константа Холла $R_H=$

$-1.67 \text{ cm}^3/\text{C}$, термоэдс $S = -(65 \div 68) \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ и удельное электросопротивление $\rho \approx 0.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $\partial\rho/\partial T < 0$. По смене знака термоэдс и температурной производной электросопротивления установлено, что LaBi испытывает фазовый переход полупроводник-металл в области давлений $4 \div 6 \text{ GPa}$ вблизи комнатной температуры. Величина термоэдс после фазового перехода слабо меняется под давлением и не превышает $+7 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$. В области давлений $8 \div 11 \text{ GPa}$ на зависимостях $S(P)$ испытываемых образцов LaBi наблюдаются изломы, после которых термоэдс образцов начинает медленно возрастать. Подобное поведение термоэдс можно объяснить проходящим в соединении фазовым переходом в новое структурное состояние, представляющее собой смесь двух фаз: $\text{B1} \rightarrow \text{PT} + \text{B2}$.

В области температур $1.7 \div 300 \text{ K}$ и в магнитных полях до 13 T проведено исследование эффекта Холла, электросопротивления и магнитосопротивления поликристаллов LaBi. На основании полученных и известных экспериментальных данных можно утверждать, что LaBi представляет собой полупроводник с узкой запрещенной зоной ($\sim 0.07 \text{ eV}$) и сложным строением зоны проводимости, состоящей из двух подзон: нижней – с тяжелыми носителями заряда и вышележащей – с легкими носителями заряда. Электроны проводимости при нормальных условиях обладают холловской подвижностью $\mu_H \approx 4500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Подобные эксперименты для сравнения были выполнены на образцах монокристаллов LaTe. Показано, что температурная зависимость $\rho(T)$ типична для металла: удельное электросопротивление уменьшается при охлаждении и выходит на остаточное значение при очень низких температурах. Постоянная Холла практически не зависит ни от температуры, ни от величины магнитной индукции.

14. Проведено исследование влияния высокого давления до 24 GPa на термоэдс монохалькогенидов тулия вблизи комнатной температуры. Показано существенное влияние всестороннего сжатия на термоэдс представляющего собой концентрированную Кондо-систему TmS . Под давле-

нием до 22 GPa термоэдс моносulfида тулия уменьшается с $+20 \mu\text{V/K}$ до $\approx +12 \mu\text{V/K}$. Предлагается объяснение указанного экспериментального факта, заключающееся в том, что зонные электроны в TmS группируются вокруг катионов, экранируя их магнитный момент и образуя, тем самым, «квази-локализованные» состояния, которые под действием возрастающего давления расширяются в зону. В результате уменьшения плотности энергетических состояний на уровне химического потенциала величина термоэдс уменьшается. Можно считать, что при давлениях, превышающих 20 GPa, TmS превращается в обычный металл.

Из анализа барической зависимости термоэдс TmSe можно заключить, что при давлениях выше $P \geq 20 \text{ GPa}$ таковая практически перестает зависеть от давления. Отсюда можно сделать вывод о том, что при указанных давлениях и $T=300 \text{ K}$ в TmSe достигается трехвалентное состояние катионов.

Эксперименты по изучению поведения термоэдс под давлением, выполненные на кристаллах TmTe, позволяют утверждать, что при всестороннем сжатии, превышающем 20 GPa, катионы в TmTe находятся в трехвалентном состоянии

Отмечена наблюдаемая аналогия в поведении под давлением термоэдс у соединений TmX и SmX, для которых было установлено асимптотическое приближение примерно к одним и тем же предельным значениям термоэдс у всех халькогенидов при давлениях $\sim 20 \div 35 \text{ GPa}$. Высказано предположение, что данный экспериментальный факт обусловлен тем обстоятельством, что при очень высоких давлениях влияние на величину термоэдс опустошаемых f-состояний постепенно исчезает и последняя оказывается зависимой только от слабо меняющейся под давлением всестороннего сжатия логарифмической производной плотности энергетических состояний d-зоны на уровне химического потенциала.

15. Эксперименты по исследованию влияния исходной концентрации свободных носителей тока на фазовый переход под давлением в SmS позволили заключить, что запускающим механизмом фазового перехода в

SmS под давлением не является экранирование заряда ядер катионов электронами проводимости, перекрывающими взаимодействие последних с 4f-электронами. Электроны проводимости, активированные с примесных уровней в зону проводимости, препятствуют прохождению фазового перехода в SmS, а не стимулируют его. Фазовый переход обуславливается действием высокого давления, способствующего тепловым забросам 4f-электронов Sm регулярной кристаллической решетки в зону проводимости и на 5d-экситонные уровни. В результате уменьшения катионных радиусов при всестороннем сжатии SmS происходит зарождение сверхкритических изоморфных зародышей новой фазы. Процесс образования новой фазы не идет до реализации состояния целочисленной валентности катионов, поскольку делокализация одного 4f-электрона (четвертый ионизационный потенциал уже настолько велик, что еще один электрон, тем паче два и более, не могут покинуть 4f-оболочку) частично снимает экранирование ядерного взаимодействия с электронами проводимости и этим вновь затягивает свободный электрон в локализованное 4f-состояние. Конечным результатом такого процесса становится стабилизация состояния промежуточной валентности катионов с частотой валентных флуктуаций $\sim 10^{-13}$ с. Аналогичный эффект наблюдается также в образцах YbS с различной начальной концентрацией электронов проводимости при нормальных условиях, с той лишь разницей, что указанные соединения испытывают под давлением непрерывные фазовые переходы в СПВ катионов.

16. В результате прохождения в SmS обратного фазового перехода при комнатной температуре часть катионов самария, массовая доля которых может достигать до 9.4%, остается в состоянии переменной валентности. Стабилизирующими факторами СПВ катионов являются концентраторы механических напряжений в материале: вершины трещин, дислокации, межкристаллитные границы.

17. Метастабильное состояние переведенного всесторонним сжатием в высокobarичекую фазу твердого раствора $\text{Sm}_{0/85}\text{Gd}_{0/15}\text{S}$ сохраняется при

нормальных условиях неопределенно долгое время лапласовским давлением границ кристаллитов на катионы Sm, находящиеся в объеме последних.

18. Немонотонная зависимость критического давления фазового перехода при гидростатическом сжатии в твердых растворах $Tm_{1-x}Sm_xS$ от состава допирующей компоненты Tm_{1-x} обусловлена изменением валентного состояния катионов Tm с ростом x. Эффективная валентность катионов тулия в области составов $0.84 \leq x < 1.0$ равна $2+$. В области более разбавленных твердых растворов ($0 \leq x \leq 0.84$) валентность ионов тулия равна $3+$.

Воздействие гидростатического давления до 0.8 GPa на составы твердых растворов $Tm_{1-x}Sm_xS$ при $0.86 \leq x < 1$ не влияет на валентные состояния связанных донорных центров, образованных примесными ионами тулия.

19. Проведен расчет упругих свойств тонких поликристаллических полупроводниковых пленок SmS на различных носителях.

Теоретически доказан тот факт, что барорезистивный эффект в тонких поликристаллических полупроводниковых пленках SmS носит концентрационный характер и зависит как от электрофизических и упругих свойств поликристаллического слоя SmS, так и упругих свойств непроводящей электрический ток подложки.

20. Электроперенос в тонких поликристаллических полупроводниковых пленках SmS и EuS под давлением осуществляется посредством двух механизмов электропроводности: прыжковой и зонной (дрейфовой).

Для пленок SmS прыжковый механизм проводимости превалирует над дрейфовым в низкотемпературной области вплоть до 250 K. С ростом температуры начинает преобладать электроперенос по зоне проводимости, поскольку концентрация свободных электронов в результате нагрева пленки возрастет, при этом их подвижность значительно превосходит таковую прыжковых. Энергия активации свободных носителей тока близка к нулю при $T=4.2$ K, при $T=120$ K становится равной $0.4 \div 5$ meV в зависимости от партии исследуемых пленок SmS, при $T=250$ K E_a составляет $6 \div 20$ meV, достигая величин ≈ 50 meV вблизи $T \approx 450$ K.

Воздействие на пленку SmS высоким давлением при комнатной температуре резко усиливает дрейфовую составляющую электропроводности, вследствие значительного увеличения концентрации электронов в зоне проводимости.

Для пленок EuS прыжковый механизм проводимости остается доминирующим во всем исследованном температурном диапазоне 120÷480 К. Заметный вклад в электропроводность дрейфовая составляющая начинает вносить с ≈ 270 К и далее ее доля в электропереносе только увеличивается. Энергия активации свободных носителей тока при $T=120$ К составляет $E_a=2.5$ meV, при $T=370$ К величина энергии активации достигает уже $E_a\approx 0.35$ eV, а при $T=460$ К $E_a\approx 0.45$ eV. В электропроводность тонких поликристаллических пленок EuS в области температур 370÷460 К уже вносят значительный вклад электроны, термоактивированные в зону проводимости с донорных уровней с энергиями активации 0.35÷0.45 eV.

Электросопротивление пленки EuS при $T=300$ К слабо меняется под действием прилагаемого к ней гидростатического давления до 0.7 GPa ($B=-(0.135\div 0.159)$ GPa⁻¹), поскольку столь незначительное внешнее воздействие на кристаллическую решетку мало меняет среднее расстояние между центрами локализации электронов, определяющее величину прыжковой проводимости. По этой причине и коэффициент тензочувствительности соединения с прыжковым характером проводимости имеет такую же величину как у металлов ($K=2.5\div 4.7$).

Энергетические спектры зонных и примесных состояний тонких поликристаллических пленок SmS и EuS отличаются лишь большими энергиями активации 4f- и примесных уровней в последнем.

21. Для тонких поликристаллических полупроводниковых пленок SmS посредством численного дифференцирования температурной зависимости БКС определен низкотемпературный предел их возможного практического применения в качестве тензо- или барорезисторов, равный ≈ 150 К или -123°C .

22. Разработан метод неразрушающего определения и контроля коэффициентов тензочувствительности тензодатчиков на основе тонких поликристаллических пленок SmS при $T=300$ К, основанный на измерении БКС датчика в химически инертной гидростатической среде с последующим перерасчетом БКС в ТРКС.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Kaminskii V.V., Hirai Shinji, Kuzuya Toshihiro, Solov'ev S.M., Stepanov N.N., Sharenkova N.V. Obtaining of SmS based semiconducting material and investigation of its electrical properties. /ФТП. 2013. Т. 47. В.10. С.1310-1312.
- A2. Gurin V.N., Korsykova M.M., Nikanorov S.P., Smirnov I.A., Stepanov N.N., Shul'man S.G. The preparation of single crystals of the rare earth borides by the solution method and a study of their properties. /Journal of the Less-Common Metals. 1979. V.67. N1. P. 115–123. (Paper presented at the 6th International Symposium on Boron and Borides, Varna, Bulgaria, October 9 – 12, 1978)
- A3. Степанов Н.Н., Зюзин А.Ю., Шульман С.Г., Гурин В.Н., Корсукова М.М., Никаноров С.П., Смирнов И.А. Электропроводность EuB_6 и LaB_6 при гидростатическом сжатии. /ФТТ, 1978. Т.20. В.3. С.935-937.
- A4. Korsykova M.M., Stepanov N.N., Gontcharova E.V., Gurin V.N., Nikanorov S.P., Smirnov I.A. The variation in electrical properties of single crystals of rare earth hexaborides with temperature and pressure. /Journal of the Less-Common Metals. 1981. V.82. P.211–217 (Paper presented at the 7th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Uppsala, Sweden, June 9 – 12, 1981).
- A5. Степанов Н.Н., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. Автономная оптическая камера высокого гидростатического давления. / ПТЭ.1986. №5. С.214 – 215.
- A6. Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю., Степанов Н.Н. Влияние гидростатического давления на температуру фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . /ФТТ. 1985. Т.27. В. 1. С.223 – 226.
- A7. Степанов Н.Н., Кудельский А.И. Устройство для создания сверхвысокого давления. /А.С. №1655004. Заявка №4671510. Приоритет от 22.02.1989 г. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 08.02.1991 г.
- A8. Степанов Н.Н., Кудельский А.И. Устройство для создания сверхвысокого давления. /А.С. №1621244. Заявка № 46640724. Приоритет от 23.01.1989 г. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 15.09.1990 г.

- A9. Степанов Н.Н., Кудельский А.И., Швецов А.П. Реперное вещество для датчиков высоких давлений. /А.с. № 1660458. Заявка № 4782900. Приоритет от 01.11.1989 г. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 01.03.1991 г.
- A10. Сабуров А.О., Степанов Н.Н., Пономаренко В.А., Ровша В.С., Швецов А.П. Исследование термоэдс поликристаллического висмута при всестороннем сжатии до 9 ГПа. /ФТТ. 1990. т.32. №5. с.1505 – 1507.
- A11. Сабуров А.О., Степанов Н.Н., Швецов А.П. Исследование термоэдс Yb при всестороннем сжатии до 11 ГПа. /ФТТ. 1990. т.32. №2. с.2497 – 2500.
- A12. Сидоров В.А., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Степанов Н.Н., Голубков А.В., Смирнов И.А. Электросопротивление и термоэдс YbS при гидростатическом сжатии до 9 ГПа. /ФТТ. 1990. т. 32. №4. С.1128-1132.
- A13. Каминский В.В., Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Казанин М.М., Молодых А.А., Соловьев С.М. Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS. /ФТТ. 2013. Т.55. В.2. С.257-259.
- A14. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Молодых А.А., Соловьев С.М. Исследование электрических свойств тонких пленок SmS при высоких давлениях. /ФТТ. 2011. Т.53. В.10. С.1920-1922.
- A15. Степанов Н.Н., Сидоров В.А., Михайлин Н.Ю., Шамшур Д.В., Каминский В.В. Исследование электросопротивления полупроводникового SmS в отсутствие металлической фазы на поверхности. /ФТТ. 2016. Т.58. В.5. С.888-891.
- A16. Sidorov V.A., Stepanov N.N., Khvostantsev L.G., Tsiok O.B., Golubkov A.V., Oskotski V.S., Smirnov I.A. Intermediate valency state of samarium chalcogenides under high pressure. /Semicond. Sci. Technol. 1989. V.4. N4. P.286-287.
- A17. Гаврилюк А.Г., Сидоров В.А., Смирнов И.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Барабанов А.Ф., Голубков А.В. Поведение термоэдс и электросопротивления SmSe под давлением до 12 ГПа. /ФТТ. 1986. Т.28. В.7. С.2135-2139.

- A18. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Голубков А.В., Оскотский В.С., Смирнов И.А. Исследование электросопротивления и термоэдс монотеллурида самария в диапазоне давлений до 12 ГПа. / ФТТ. 1987. Т.29. В.9. С.2616-2622.
- A19. Сидоров В.А., Смирнов И.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Голубков А.В. Термоэдс SmS в состоянии с переменной валентностью под давлением до 10 ГПа. / ФТТ. 1987. Т.29. В.10. С.3232-3235.
- A20. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Голубков А.В., Смирнов И.А. Индуцированное высоким давлением состояние переменной валентности в монохалькогенидах самария. / В сб.: Материалы IV международного советско-западногерманского семинара «Исследование соединений на основе редкоземельных элементов» 1-3 октября 1987 г., г.Сухуми. Тбилиси: тип. ГПИ им.В.И.Ленина. 1988. С.71-77.
- A21. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Голубков А.В., Оскотский В.С., Смирнов И.А. Индуцированное высоким давлением состояние переменной валентности в монохалькогенидах самария. / В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников. Сборник научных трудов. Отв. ред. к.т.н. К.Е.Миронов. Новосибирск: Наука СО. 1990. С.176-180.
- A22. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Молодых А.А. Исследование температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при различных давлениях. / ФТТ. 2010. Т.52. В.7. С.1269-1270.
- A23. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Хвостанцев Л.Г., Циок О.Б., Голубков А.В., Смирнов И.А. Переход EuO в металлическое состояние при всестороннем сжатии до 10 ГПа. / ФТТ. 1988. Т.30. В.4. С.1106-1110.
- A24. Sidorov V.A., Khvostantsev L.G., Tsiok O.B., Stepanov N.N., Golubkov A.V., Smirnov I.A. Electric transport properties of rare-earth monochalcogenides in the intermediate-valent state at high pressure up to 12 GPa. /In: 6th International Conference on Crystal Fields Effects and Heavy Fermion Physics. July 18-21. 1988. Frankfurt. 1988. FRG. C-60.

- A25. Щенников В.В., Степанов Н.Н. Электросопротивление и термоэдс моносульфида иттербия при сверхвысоком давлении до 20 ГПа. / ФТТ. 1992. Т.34.№11. С.3612-3615.
- A26. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г., Смирнов И.А., Корсукова М.М. Влияние высокого давления на электрические свойства гексаборидов европия и иттербия. /ФТТ. 1991. Т.32. №4. С.1271-1276.
- A27. Сидоров В.А., Степанов Н.Н., Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г., Смирнов И.А., Корсукова М.М. Исследование электросопротивления и термоэдс гексаборида самария под давлением до 11 ГПа. /ФТТ. 1989. Т.31. В.9. С.197-200.
- A28. Щенников В.В., Степанов Н.Н., Смирнов И.А., Голубков А.В. Термоэдс и электросопротивление монохалькогенидов самария при сверхвысоком давлении. /ФТТ. 1988. Т.30.В.10. С.3105-3110.
- A29. Степанов Н.Н., Морозова Н.В., Карькин А.Е., Коробейников И.В., Голубков А.В., Каминский В.В. Исследование термоэдс монохалькогенидов лантана при всестороннем сжатии до 22 GPa. /ЖТФ. 2015. Т.5. В.3. С.151-152.
- A30. Степанов Н.Н., Щенников В.В., Морозова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В. Термоэлектрические свойства TmTe под давлением до 20 GPa. /ФТТ. 2014. Т.56. В.5. С.903-906.
- A31. Степанов Н.Н., Щенников В.В., Морозова Н.В., Коробейников И.В., Голубков А.В., Каминский В.В. Исследование термоэдс моноселенида тулия под давлением до 24 GPa. /ФТТ. 2014. Т.56. В.9. С.1707-1709.
- A32. Степанов Н.Н., Морозова Н.В., Карькин А.Е., Голубков А.В., Каминский В.В. Исследование электросопротивления и эффекта Холла в моновисмутиде лантана в магнитном поле до 13 Т. /ФТТ. 2015. Т.57. В.12. С.2300-2303.

- A33. Степанов Н.Н., Морозова Н.В., Карькин А.Е., Коробейников И.В. Фазовый переход полупроводник-металл в LaBi при высоком давлении. /ФТТ. 2015.Т.57. В.8. С.1602-1604.
- A34. Степанов Н.Н., Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Казанин М.М. Процесс разрушения монокристаллов SmS при фазовом переходе полупроводник-металл под действием гидростатического сжатия. /ФТТ. 2012. Т.54. В.8. С.1575-1577.
- A35. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В., Романова М.В., Степанов Н.Н. Механизм стабилизации металлической модификации $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ при фазовом переходе полупроводник-металл под давлением. /ФТТ. 2009. Т.51. В.8. С.1604-1605.
- A36. Смирнов И.А., Степанов Н.Н., Попов В.В., Голубков А.В. Влияние гидростатического давления на электросопротивление $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$. /ФТТ. 1996. Т.38. №5. С.1387-1392.
- A37. Каминский В.В., Володин Н.М., Степанов Н.Н., Голубков А.В., Казанин М.М., Соловьев С.М. Полупроводниковые датчики механических величин на основе сульфида самария (SmS). /В: Материалы I международной научно-технической конференции в рамках АССАД «Перспективы развития датчиков давления для электронных систем регулирования и диагностики авиационных ГТД» /Орг. АССАД, г.Москва, ОАО ЭОКБ «Сигнал».
- A38. Каминский В.В., Соловьев С.М., Степанов Н.Н., Володин Н.М., Молодых А.А., Иванов В.А. Особенности свойств полупроводниковых тензо- и барорезисторов на основе сульфида самария. /В: Материалы конференции VI Международная научная конференция «Прочность и разрушение материалов и конструкций». 20-22 октября 2010 г. г.Оренбург. Россия. С.261-269.
- A39. Каминский В.В., Молодых А.А., Степанов Н.Н., Соловьев С.М., Володин Н.М., Иванов В.А. Особенности применения полупроводниковых тензо- и барорезисторов на основе сульфида самария. / Научное приборостроение. 2011. Т.21. N.2. С.53-59.

- A40. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Володин Н.М., Мишин Ю.Н. Барорезистивный эффект и полупроводниковые тонкопленочные барорезисторы на основе сульфида самария для аэрокосмических аппаратов. /Вестник. Научно-технический журнал НПО им.С.А.Лавочкина. 2013. №1 (17). С.11-16.
- A41. Kaminskiy V.V., Stepanov N.N., Volodin N.M., Mishin Yu.N. Baroresistor Effect and Semiconductor Thin-Film Baroresistors Based on Samarium Sulfide for Spacecraft Applications. /Solar System Research. 2014. V.48. No.7. P.561-567.
- A42. Степанов Н.Н., Каминский В.В., Молодых А.А. Тестовые испытания полупроводниковых тензорезисторов на основе тонких пленок SmS. /Научное приборостроение. 2013. Т.23. №1. С.136-140.
- A43. Иванов В.А., Большев К.Н., Алексеев А.А., Каминский В.В., Степанов Н.Н. Методика исследования ветвления трещины при низкотемпературных натуральных испытаниях. /Научное приборостроение. 2010. Т. 20. № 2. С.57-62.
- A44. Иванов В.А., Каминский В.В., Степанов Н.Н. Двухпараметровый датчик комбинированного типа на основе SmS. /Научное приборостроение. 2014. Т.24. №4. С.77-80.
- A45. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Казанин М.М., Молодых А.А., Соловьев С.М. Электропроводность и зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS. /ФТТ. 2013. Т.55. В.5. С.991-994.
- A46. Казанин М.М., Каминский В.В., Романова М.В., Степанов Н.Н., Голубков А.В., Шаренкова Н.В. Прыжковая проводимость в поликристаллах EuS. /ФТТ. 2016. Т.58. В.11. С.2200-2202.
- A47. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Володин Н.М. Исследование влияния температурных деформаций на барический коэффициент сопротивления тонких поликристаллических пленок SmS. /Научное приборостроение. 2013. Т.23. №3. С.101-104.

ЛИТЕРАТУРА.

1. 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. 304 с.
2. Голубков А.В., Сергеева В.М. Получение халькогенидов редкоземельных элементов и выращивание монокристаллов. /В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников (Химия и технология), Свердловск УНЦ АН СССР, 1977, с. 28-35.
3. Каминский В.В., Сосов Ю.М., Способ получения тензочувствительного материала на основе SmS. /А.с. №1554433, приоритет от 05.04.1988 (с грифом "Т").
4. Houston M.D. Samarium sulfides for semiconductor application. /In: Rare Earth Research. Ed. By E.V.Kleber. McMillan Co. N.-Y.1961. P.255-258.
5. Didchenko R., Gortsema F. P. Some Electric and Magnetic Properties of Rare Earth Monosulfides and Nitrides. /J. Phys. Chem. Solids. 1963. V.24. N7. P.863-870.
6. McClure J.W. The electronic structure of rare earth monosulfides. /J. Phys. Chem. Sol. 1963. V. 24, No. 7, P. 871-880.
7. Жузе В.П., Голубов А.В., Гончарова Е.В., Комарова Т.И., Сергеева В.М. Электрические свойства SmS. /ФТТ. 1964. Т.6. В.1. С.268-271.
8. Picon M., Domange L., Flahaut I., Guittard M., Patrie M. Les sulfures Me_2S_3 et Me_3S_4 des éléments des terres rares. / Bull. Soc. Chim. Fr. 1960. Vol.2. P. 221-228.
9. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Манойлова И.Г. О механизме явлений переноса в моносulfиде самария. /ФТТ. 1965. Т.7. В. 8. С.2430-2436.
10. Адамян В.Е., Голубков А.В., Логинов Г.М. Магнитная восприимчивость моносulfида самария. /ФТТ. 1965. Т.7. В.1. С.301-304.
11. Блохин С.М., Вайнштейн Э.Е., Бертенев В.М. Рентгеноспектральное исследование валентного состояния самария в металле и моносulfиде. /ФТТ. 1965. Т.7. В.12. С.3558-3561.
12. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М: Высшая школа. 1977. 672 с.

13. Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E., Maines R.G. Pressure-induced metal-semiconductor transition and 4f electron delocalization in SmTe. /Phys. Rev. Lett. 1970. V.25. N.6. P.388-370.
14. Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E., Maines R.G. Continuous and Discontinuous Semiconductor-Metal Transition in Samarium Monochalcogenides Under Pressure. /Phys. Rev. Lett. 1970. V.25. N.20. P.1430-1433.
15. Bucher E., Narayanamurti V., Jayaraman A. Magnetism, Metal-Insulator Transition, and Optical Properties in Sm- and Some Other Divalent Rare-Earth Monochalcogenides. /J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N. 4. P.1741-1745.
16. Chatterjee A., Singh A.K., Jayaraman A. Pressure-Induced Electronic Collaps and Structural Changes in Rare-Earth Monochalcogenides. /Phys. Rev. B. 1972. V.6. N 6. P.2285-2291.
17. Kirk J.L., Vedam K., Narayanamurti V., Jayaraman A., Bucher E. Direct optical observations of the semiconductor-to-metal transition in SmS under pressure. /Phys. Rev. B. 1972. V.6. N.8. P.3023-3025.
18. Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники – перспективы развития и применение. /ЖВХО им.Д.И.Менделеева. 1981. Т.26. № 6. С.602-610.
19. Сергеева В.М., Гончарова Е.В., Картенко Н.Ф., Демина М.А., Смирнов И.А., Андриюшин А.И., Мисюрев Ю.К. Исследование области гомогенности SmS. /Неорганические материалы. 1972. Т. VIII. №12. С.2114-2119.
20. Голубков А.В., Картенко Н.Ф., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Новые сведения об области гомогенности моносulfида самария. /ФТТ.1978.Т.20, В.1, С.228-231.
21. Zhuze V.P., Goncharova E.V., Kartenko N.F., Komarova T.I., Parfeneva L.S., Sergeeva V.M., Smirnov I.A. Physical Properties of SmS in Its Homogeneity Range. /Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V.18. N1. P.63-69.
22. Голубков А.В., Сергеева В.М. О существовании областей гомогенности монокалькогенидов редкоземельных элементов. /ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1981. Т.26. №6. С.45-53.

23. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS. /ФТТ, т.44, В.8, 2002, С. 1501-1505.
24. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Капустин В.А., Романова М.В., Смирнов И.А. Уточнение модели электропереноса в полупроводниковой фазе SmS. /ФТТ. 1980. Т.22. В.12. С.3561-3567.
25. Kaldis E., Wachter P. Semiconductor-Metal Transition of the Samarium Monochalcogenides. /Sol. St. Comm. 1972. V.11. No.7. P.907-912.
26. Batlogg B., Schoenes J., Wachter P. Mechanism of pressure induced semiconductor-metal transition in SmS. /Phys. Lett. A. 1974. V.49. N1. P.13-14.
27. Morillo J., Konczykowski M., Senateur J.P. The influence of hydrostatic pressure on the electronic transport properties of semiconducting SmS. /Sol. St. Commun. 1980. V.35. N.12. P.931-935.
28. Бжалава Е.Л., Шубников М.Л., Шульман С.Г., Голубков А.В., Смирнов И.А. Эффект Холла в SmS в области фазового перехода полупроводник-металл. /ФТТ. 1980. Т.18. В.10. С.3148-3150.
29. Каминский В.В., Капустин В.А., Смирнов И.А. Деформационный потенциал зоны проводимости полупроводникового SmS и переход полупроводник-металл в нем. /ФТТ. 1980. Т.22. В.12. С.3568-3571.
30. Каминский В.В., Васильев Л.Н. Концентрационная модель фазовых переходов полупроводник-металл в SmS. /ФТТ. 2008. Т.50. В.4. С.685-688.
31. Фарберович О.В. Зонная структура и фазовый переход полупроводник-металл в соединении SmS. ФТТ, 1979, т.21, в.11, с. 3434-3440.
32. Antonov V.N., Harmon B.N., Yaresko A.N. Electronic structure of mixed-valence semiconductors in the LSDA+U approximation. I. Sm monochalcogenides. /Phys. Rev. B. 2002. V.66. Iss.16. P.165208-1 – 166208-10.
33. Smirnov I.A., Suryanarayanan R., Shulman S.G. Optical Absorption of Metallic of Metallic SmS Films near the Interband Transitions. /Phys. St. Sol. (b). 1976. V.73. N2. P.K137-K140.
34. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. 1983. М.: Наука. 664 с.

35. Смирнов И.А., Оскотский В.С. Фазовый переход полупроводник-металл в редкоземельных полупроводниках (монокалькогениды самария). /УФН. 1978. Т.124. В.9. С.241-279.
36. Nathan M.I., Holtzberg F., Smith J.E. Jr., Torrance J.B., Tsang J.C. Electronic Raman Scattering and Infrared Absorption in the Samarium Monochalcogenides. /Phys. Rev. Lett. 1975. V.34. N8. P.467-469.
37. Železný V., Petzelt J., Kaminski V.V., Romanova M.V., Golubkov A.V. Far infrared conductivity and dielectric response of semiconducting SmS. /Sol. St. Comm. 1989. V.72. No.1. P.43-47.
38. Улашкевич Ю.В., Каминский В.В., Голубков А.В. Особенности инфракрасных спектров отражения полупроводникового SmS в области гомогенности. /ФТП. 2009. Т.48. В.3. С.324-328.
39. Maple M.B., Wohlleben D.W. Nonmagnetic 4f Shell in the High-Pressure Phase of SmS. /Phys. Rev. Lett. 1971. V.27. N8. P.511-515.
40. Birgeneau R.J.E., Bucher E., Rupp L.W., Jr., Walsh W. M., Jr. Exchange interactions in the Samarium Monochalcogenides. /Phys. Rev. B. 1972. V.5. N9. P. 3412-3418.
41. Шадричев Е.В., Парфеньева Л.С., Тamarченко В.И., Грязнов О.С., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Явления переноса и зона проводимости полупроводниковой фазы SmS. /ФТТ. 1978. Т.18. В.8. С.2380-2385.
42. Коломоец Н.В. Влияние межзонных переходов на термоэлектрические свойства вещества. /ФТТ. 1966. Т.8. В.4. С.997-1003.
43. Каминский В.В., Виноградов А.А., Капустин В.А., Смирнов И.А. Определение типа и деформационного потенциала зоны проводимости в моносulfиде самария. /ФТТ. 1978. Т.20. В.9. С.2721-2725.
44. Глуржидзе Л.Н., Гигинеишвили А.В., Бжалава Т.Л., Джабуа З.У., Пагава Т.А., Санадзе В.В., Оскотский В.С. Оптические свойства моносulfида самария при температуре 300 К. /ФТТ. 1978. Т.20. В.9. С.2726-2731.

45. Погарев С.В., Куликова И.Н., Гончарова Е.В., Романова М.Н., Финкельштейн Л.Л., Ефремова Н.Н., Жукова Т.Б., Гарцман К., Смирнов И.А. Исследование тонких пленок SmS с разными параметрами решетки. /ФТТ. 1981. Т.23. В.2. С.434-439.
46. Виноградов А.А., Володин Н.М., Каминский В.В., Романова М.В., Сергеева В.М. Электрические свойства тонких пленок моносulfида самария. – В сб.: «Физика и химия редкоземельных полупроводников». Сб. науч. трудов. Отв. ред. К.Е.Миронов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1990. С.120-122.
47. Васильев Л.Н., Каминский В.В., Курапов Ю.М., Романова М.В., Шаренкова Н.В. Электропроводность тонких пленок SmS. /ФТТ. 1996. Т.38. В.3. С.779-785.
48. Batlogg B., Kaldis E., Schlegel A., Wachter P. Electronic structure of Sm monochalcogenides. /Phys. Rev. B. 1976. V.14. N.12. P.5503-5514.
49. Reid F.J., Matson L.K., Miller J.F., Himes R.C. Electrical Conduction in Rare-Earth Monoselenides and Monotellurides and Their Alloys. /J.Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. No. 9. P. 969-976.
50. Гребинский С.И., Каминский В.В., Степанов Н.Н., Смирнов И.А., Голубков А.В. Пьезосопротивление моноселенида самария. /ФТТ. 1983. Т.25. В.1. С.151-156.
51. Виноградов А.А., Гребинский С.И., Каминский В.В., Степанов Н.Н., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Исследование электропроводности и эффекта Холла в монохалькогенидах самария при одноосном сжатии. /ФТТ. 1984. Т.26. В.2. С.402-408.
52. Каминский В.В., Голубков А.В. Пьезосопротивление полупроводникового сульфиды самария. /ФТТ. 1979. Т.21. В.9. С.2805-2807.
53. Dernier P.D., Weber W., Longinotti L.D. Evaluation of Debye-Waller factors in rare-earth monosulfides: Evidence for softening of optic phonons in mixed valent $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{S}$. /Phys. Rev. B. V.14. N.8. P.3635-3643.

54. Быховский А.Д., Каминский В.В., Романова М.В. Пьезосопротивление SmS при комнатной температуре. /ФТТ. 1987. Т.29. В.7. С.2172-2174.
55. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Фазовый переход полупроводник-металл в моносulfиде самария. – В кн.: Редкоземельные полупроводники. Отв.ред.: В.П.Жузе, И.А.Смирнов. Л.: Наука. Ленингр. Отд. 1977. С.105-145.
56. Гончарова Е.В., Романова М.В., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Аномально высокое магнетосопротивление в полупроводниковом моносulfиде самария. /ФТТ. 1977. Т.19. В.3. С.911-914.
57. Гончарова Е.В., Капустин В.А., Романова М.В., Смирнов И.А. Модель гальваномагнитных явлений в полупроводниковом SmS при низких температурах. /ФТТ. 1983. Т.25. В.1. С.100-103.
58. Matsubayashi K., Suzuki H.S., Imura K., Nishioka T., Sato N.K. Single crystal growth of “pure” SmS. /Physica B. 2005. V.359-361. P151-153.
59. Maple M.B., Wohlleben B. Nonmagnetic 4f Shell in High-Pressure Phase of SmS. /Phys. Rev. Lett. 1971. V.27. N.8. P.511-515.
60. Keller R., Güntherodt G., Holzapfel W.B., Dietrich M., Holtzberg F. The effect of pressure on lattice parameter, magnetic susceptibility and reflectivity of SmS. /Sol. St. Comm. 1979. V.29. No.11.P.753-758.
61. Le Bihan T., Darracq S., Heathman S., Benedict U., Mattenberger K., Vogt O. Phase transformation of the monochalcogenides SmX (X≡S, Se, Te) under high pressure. /J. Alloys and Compounds. 1995. V.226. N.1-2. P.143-145.
62. Saburov V.A., Sovestnov A.E., Sumbaev O.I. Study of the electron mechanism of isostructural phase transitions in Ce and SmS by the method of the chemical shift of x-ray lines. /Phys. Letters. 1974. V.49A. N.1. P. 83-84.
63. Шабуров В.А., Егоров А.И., Крутов Г.А., Рыльников А.С., Совестьнов А.Е., Сумбаев О.И. Исследование электронного механизма изоморфного фазового перехода в SmS. /ЖЭТФ. 1975. Т.68. В.1. С.326-334.
64. Bauchspieß K.R., Crozier E.D., Ingallst R. The Valence Transition in SmSe. /Physica B. 1989. V.158. N.1-3. P.492-494.

65. Aono M., Kawai S., Kono S., Okusava M., Savaga T., Takehana Y. ESCA study of electronic structure of SmB_6 . /Sol. St. Commun.1975. V.16. N1. P.13-17.
66. Chazalviel J.-N., Compagna M., Wertheim G.K., Schmidt P.H. Configurationnal mixing and 4f-photoemission lineshapes in SmB_6 . /Sol. St. Commun. 1976. V.19. N8. P.725-728.
67. Chazalviel J.-N., Compagna M., Wertheim G.K., Schmidt P.H. Study of valence mixing in SmB_6 by x-ray photoelectron spectroscopy. /Phys. Rev. B. 1976. V.14. N10. P.4586-4592.
68. Cohen R. L., Eibschütz M., West K. W., Buehler E. Electronic Configuration of SmB_6 . /J.Appl. Phys. 1970. V.41. N3. P.898-899.
69. Coey J. M. D., Ghatak S. K., Avignon M., Holtzberg F. Electronic configuration of samarium sulphide and related compounds: Mossbauer-effect measurements and a model. /Phys. Rev. B. 1976. V.14. N9. P. 3744-3752.
70. Pena O., Maclaughlin D.E., Lysak M. Fisk Z. NMR and spin/charge fluctuations in intermediate-valent SmB_6 . /J. Appl. Phys. 1981. V.52. N3. P.2152-2154.
71. Lüsser R., Fugglé J.C., Beyss M., Campagna M., Steglich F., Hulliger F. X-ray photoemission from Ce core levels of CePd_3 , CeSe , CeAl_2 and CeCu_2Si_2 . /Physica B+C. 1980. V.102. N.1-3. P. 360-386.
72. Bianconi A., Campagna M., Stissa S., Davoli I. Intermediate valence and near-edge structure in the x-ray absorption spectrum of CePd_3 , $\gamma\text{-Ce}$, and CeCu_2Si_2 . /Phys. Rev. B. 1981. V.24. N 10. P. 6139 –6142.
73. Fugglé J.C., Hillebrecht F.U., Zolnicrek Z., Lässer R., Freiburg Ch., Gunnarsson O., Schönhammer K. Electronic structure of Ce and its intermetallic compounds. /Phys. Rev. B. 1983. V.27, N12. P.7330-7341.
74. Сумбаев О.И. Смещение рентгеновских К-линий при изменениях валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях. /УФН. 1979. Т.124.В.3. С.281-306.

75. Barla A., Sanchez J.-P., Derr J., Salce B., Lapertot J., Flouquet J., Doyle B.P., Leupold O., Ruffer R., Abd-Elmeguid M.M., Lengsdorf R. Valence and magnetic instabilities in Sm compounds at high pressures. /*J. Phys. Condens. Matter*. 2005. V.17. N.11. P.S837-S848.
76. Holtzberg F., Wittig J. Intermediate valent metallic SmS and SmSe: a new puzzle. /*Sol. St. Comm.* 1981. V.40. N4. P.315-319.
77. Lapierre F., Ribault M., Holtzberg F., Flouquet J. New state in SmS? /*Sol. St. Comm.* 1981. V.40. N4. P.347-351.
78. Konczykowski M., Morillo J., Senateur J.P. Pressure Induced Transition From Intermediate Valence To Metallic Behaviour In Collapsed SmS. /*Sol. St. Comm.* 1981. V.40. N5. P.517-520.
79. Travaglini G., Wachter P. Low-energy electronic structure of intermediate-valence “golden” SmS. /*Phys. Rev. B*. 1984. V.30. N10. P.5877-5883.
80. Travaglini G., Wachter P. Intermediate valence and the hybridization model: A study on SmB₆, “gold” SmS and YbB₁₂. /*J. Appl. Phys.* 1985. V.57. N 8. Pt. 2A. P.3176-3178.
81. Bader S.D., Phillips N.E., McWhan D.B. Heat capacity and resistivity of metallic SmS at high pressure. /*Phys. Rev. B*. 1973. V.7. N10. P.4686-4688.
82. Martin R.M., Allen J.W. Theory of mixed valence: Metals or small gap insulators. /*J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. No. 11. P. 7561-7566.
83. Mahanti S.D., Kaplan T.A., Barma M. Valence Fluctuation in Samarium Compounds - A Theoretical Approach. /*J. Appl. Phys.* 1978. V.49. No.3. P.2084-2089.
84. Кикоин К.А. О природе «золотой» фазы сульфида самария. /*ЖЭТФ*. 1983. Т.85. N3. С.1000-1016.
85. Хомский Д. И. Проблема промежуточной валентности. /*УФН*. 1979. Т.129. В.3. С.443–485.
86. Jayaraman A., Dernier P.D., Longinotti L.D. Valence electron transition in rare-earth monochalcogenides induced by pressure, alloying and temperature. /*High Temp. - High Press.* 1975. V.7. N1. P.1-28.

87. Wachter P. Intermediate Valence and Heavy Fermions. – In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L.Eyring, G.H. Lander, and G.R. Chopping, Elsevier Science B.V. 1994. Vol. 19. Ch.132. P.177-382.
88. Jayaraman A., Maines R.G. Study of the valence transition in Eu-, Yb-, and Ca-substituted SmS under high pressure and some comments on other substitutions. /Phys. Rev. B. 1979. V.19. N8. P.4154-4161.
89. Самохвалов А.А. Магнитные редкоземельные полупроводники. – В кн.: Редкоземельные полупроводники. Отв.ред.: В.П.Жузе, И.А.Смирнов. Л.: Наука. Ленингр. Отд. 1977. С.5-47.
90. Jayaraman A., Dernier P.D., Longinotti L.D. Study of the valence transition in SmS induced by alloying, temperature, and pressure. /Phys. Rev. B. 1975. V.11. N8. P.2783-2794.
91. Campagna M., Chui S.T., Wertheim G.K., Tosatti E. Transition to intermediate valence state and x-ray photoemission in $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. /Phys. Rev. B. 1976. V.14. N2. P.653-656.
92. Каминский В.В., Виноградов А.А., Степанов Н.Н., Смирнов И.А. Фазовый переход при одноосном сжатии. /Письма в ЖТФ. 1983. Т.9. В.10. С.624-626.
93. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Романова М.В. Фазовый переход под давлением в твердых растворах $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$. /ФТТ. 1985. Т.27. В.3. С.921-924.
94. Ращупкин В.И., Аптекарь И.А., Тонков Е.Ю. Р-Т-Х диаграмма системы SmS-GdS. /ФТТ. 1978. Т.20. В.8. С.2511-2513.
95. Киреев П. С. Физика полупроводников. Учеб. пособие для втузов. М.: Высшая школа, 1975. 584 с. с ил.
96. Бутаев Б.М., Голубков А.В., Гольцев А.В., Смирнов И.А. Эффект Холла в TmS. /ФТТ. 1991. Т.33. В.12. С.3606-3609.

97. Smirnov I.A., Popov V.V., Goltsev A.V., Golubkov A.V., Shaburov V.A., Smirnov Yu.P., Kasymova A.G. Cascade of phase transitions in $Tm_{1-x}Sm_xS$ due to Tm and Sm valence changes. /J. of Alloys and Compounds. 1995. V.219. Iss.1-2. P.168-171.
98. Suryanarayanan R. Valence Related Optical and Other Studies of Sm and Tm Chalcogenides. /Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V.85. N1. P. 9-43.
99. Буттаев Б.М., Голубков А.В., Жукова Т.Б., Романова М.В., Романов В.В., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Tm_xS ($0.9 < x < 1.11$) – новая концентрированная Кондо-система. /ФТТ. 1990. Т.32. В.8. С.2354-2362.
100. Bucher E., Andres K., di Salvo F. J., Maita J. P., Gossard A. C., Cooper A.S., Hull G. W., Jr. Magnetic and some thermal properties of chalcogenides of Pr and Tm and a few other rare earths. /Phys. Rev. B. 1975. V.11. N1. P. 500-513.
101. Matsumura T., Kosaka T., Tang J., Matsumoto T., Takahashi H., Mōri N., Suzuki T. Pressure Induced Semiconductor to Metal Transition in TmTe. /Phys. Rev. B. 1997. V.78. N6. P.1138-1141.
102. Bjerrum-Møller H., Shapiro S. M., Birgeneau R. J. Field-Dependent Magnetic Phase Transitions in Mixed-Valent TmSe. /Phys. Rev.Lett. 1977. V.39. N16. P.1021-1025.
103. Lassailly Y., Vettier C., Holtzberg F., Benoit A., Flouquet J. Magnetic Ordering in TmTe. /Solid State Comm. 1984.V.52. No.8, P.717-719.
104. Смирнов И.А., Попов В.В., Голубков А.В., Гольцев А.В., Буттаев Б.М. Электрические свойства и фазовые переходы в системах $Tm_{1-x}Sm_xS$ и $Tm_{1-x}La_xS$. /ФТП. 1995. Т.29. В.5. С.857-883.
105. Ohashi M., Takeshita N., Mitamura H., Matsumura T., Suzuki T., Mori T., Goto T., Ishimoto H., Mōri N. The valence fluctuation state of Tm monochalcogenides under high pressure. /JMMM. 2001. V.226-230. Part 1. P.158-160.
106. Heathman S., Le Bihan T., Darracq S., Abraham C., De Ridder D.J.A., Benedict U., Mattenberger K., Vogt O. High pressure behavior of TmTe and EuO. /J. Alloys Comp.1995. V.230. N2. P.89-93.

107. Usha Devi S., Singh A.K. Pressure induced structural transformation in thulium monotelluride. /Sol. St. Comm. 1984, V.52. N3. P.303-305.
108. Tang J., Matsumura T., Matsumoto T., Mōri N, Suzuki T. The valence state of TmTe at high pressure. /Sol. St. Comm. 1996. V.100. No.8. P.571-574.
109. Jarrige I., Rueff J.-P., Shieh S. R., Taguchi M., Ohishi Y., Matsumura T., Wang C.-P., Ishii H., Hiraoka N., Cai Y.Q. Pressure-Induced Valence Anomaly in TmTe Probed by Resonant Inelastic X-Ray Scattering. /Phys. Rev. Lett. 2008. V.101. N12. P.127401-1 – 127401-4.
110. Ribault M., Flouquet J., Haen P., Lapierre F., Mignot J.M., Holtzberg F. Pressure Study of the Metal-Insulator Transition in TmSe. /Phys. Rev. Lett. 1980. V.45. N15. P.1295-1298.
111. Ohashi M., Takeshita N., Mitamura H., Matsumura T., Suzuki T., Goto T., Ishimoto H., Mōri N. Physical properties of Tm monochalcogenides under pressure. /Physica B. 1999. V.259-261. P.326-328.
112. Горшунов Б.П., Прохоров А.С., Спектор И.С., Волков А.А., Дрессель М., Думм М., Матсумура Т. Кондо-рассеяние и свойства TmSe в инфракрасной области спектра. /ЖЭТФ. 2005. Т.128. В.5(11). С.1047-1053.
113. Mignot J.-M., Goncharenko I.N., Link P., Matsumura T., Suzuki T. Single-crystal neutron diffraction under high pressures: valence instabilities in Tm monochalcogenides. /Hyperfine Interactions. 2000. V.128. Iss.1-3. P.207-224.
114. Derr J., Knebel G., Lapertot G., Saice B., Méasson M.-A., Flouquet J. Valence and magnetic ordering in intermediate valence compounds: TmSe versus SmB₆. /J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V.18. N6. P.2089-2106.
115. Debray D., Werner A., Decker D.L., M. Loewenhaupt M., Holland-Moritz E. Pressure-induced valence transition in TmSe: An x-ray-diffraction study. /Phys. Rev. B. 1982. V.25. N6. P.3841-3844.
116. Spear K.E. Rare Earth-Boron Phase Equilibria. - In: Boron and Refractory Borides. Editors: Dr. Vlado I. Matkovich (eds.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 1977. p.439-456.

117. Корсукова М.М., Гурин В.Н. Особенности технологии монокристаллов полупроводниковых гексаборидов РЗМ. /ЖВХО им.Д.И.Менделеева. 1981. Т.XXVI. В.6. С.679-687.
118. Matthias B.T., Geballe T.H., Andress K., Gorenz E., Hull G.W., Maita J. P. Superconductivity and Antiferromagnetism in Boron-rich Lattices. /Science. 1968. V.159. Iss.3814. P.530.
119. Teredesi P., Muthu D.V.S., Chandrabhas N., Meenakshi S., Vijayakumar V., Modak P., Rao R.S., Godwal B.K., Sikka S.K., Sood A.K. High pressure phase transition in metallic LaB₆: Raman and X-ray diffraction studies. /Sol. St. Comm. 2004. V.129. N12. P.791-796.
120. Etourneau J., Mercurio J.-P., Hagenmuller P. Compounds Based on Octahedral B₆ Units: Hexaborides and Tetraborides. - In: Boron and Refractory Borides. Editors: Dr. Vlado I. Matkovich (eds.). Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York. 1977. p.115-138.
121. Mercurio J.-P., Etourneau J., Naslan R., Hagenmuller P. Electrical and magnetic properties of some rare-earth hexaborides. /J. Less-Comm. Met. 1976. V.47. P.175-180.
122. Kasaya M., Tarascon J.M., Etourneau J., Hagenmuller P. Study of carbon-substituted EuB₆. /Mat. Res. Bull. 1978. Vol.13. N8. P.751-756.
123. Tarascon J.M., Etourneau J., Dordor P., Hagenmuller P., Kasaya M., Coey J.M.D. Magnetic and transport properties of pure and carbon-doped divalent RE hexaboride single crystals. /J. Appl. Phys. 1980. V.51. No.1. P.514-517.
124. Вайнштейн Э.Е., Блохин С.М., Падерно Ю.Б. Рентгеноспектральное исследование гексаборида самария. /ФТТ. 1964. Т.6. В.10. С.2909-2912.
125. Nickerson J.C., White R.M., Lee K.N., Bachmann R., Geballe T.H., Hull G.W. Jr. Physical Properties of SmB₆. /Phys. Rev. B. 1971. V.3. N6. P.2030-2042.
126. Menth A., Buehler E., Levinstein H. J., Geballe T. H. Configuration of Sm in SmB₆. /J.Appl.Phys. 1969. V.40. N3. P.1006.
127. Menth A., Buehler E., Geballe T. H. Magnetic и semiconducting properties of SmB₆. /Phys.Rev.Lett. 1969. V.22. N7. P.295-297.

128. Allen J.W., Batlogg B., Wachter P. Large low-temperature Hall effect and resistivity in mixed-valent SmB_6 . /Phys. Rev. B. 1979. V.20. N12. P.4807-4813.
129. Frankowski I., Wachter P. Point-contact spectroscopy on SmB_6 , TmSe , LaB_6 and LaSe . /Sol. St. Commun. 1982. V.41. No.8. P.577-580.
130. Batlogg B., Schmidt P.H., Rowell J.M. Evidence for small energy gap in SmB_6 . – In: Valence fluctuations in solids. eds. by Falicov L.M., Hanke W., Maple M.B., North-Holland Publishing Company. 1981. P. 267-269.
131. Peña O., Lysak M., McLaughlin D.E., Fisk Z. Nuclear spin relaxation, hybridization, and low-temperature 4f spin fluctuations in intermediate-valent SmB_6 . /Sol. St. Commun. 1981. V.40. No.5. P.539-541.
132. Travaglini G., Wachter P. Intermediate valence and the hybridization model: An optical study. /Phys. Rev. B. 1984. V.29. N2. P.893-898.
133. Beille J., Maple M.B., Wittig J., Fisk Z., DeLong L.E. Suppression of the energy gap in SmB_6 under pressure. /Phys. Rev. B. 1983. V.28. N12. P.7397-7400.
134. Wachter P. Europium chalcogenides EuO , EuS , EuSe and EuTe . – In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: North-Holland. 1979. V.2. P.507-574.
135. Methfessel S, Holtzberg F., McGuire T. Optical absorption and ferromagnetic exchange in Eu chalcogenides. /IEEE Transactions on Magnetism. 1966. V. 2. Iss. 3. P.305-306.
136. Jayaraman A. Pressure-Induced Electronic Collapse and Semiconductor-to-Metal Transition in EuO . /Phys. Rev. Lett. 1972. V.29. N25. P.1674-1676.
137. Oliver M.R., Dimmock J.O., McWhorter A.L., Reed T.B. Conductivity studies in europium oxide, /Phys. Rev. B. 1972. V.5. N3. P. 1078-1098.
138. Penny T., Shafer M.W., Torrance J.B. Insulator-metal transition and long-range magnetic order in EuO . /Phys. Rev. B. 1972. V.5. N9. P.3669-3675.
139. Llinares C., Desfours J.P., Nadai J.P., Godart C., Percheron A., Achard J.C. Electrical transport properties of EuO single crystal in relation with growth parameters. /Phys. Stat. Sol. (a). 1974. V.25. N1. P.185-192.

140. Desfours J.P., Lascaray J.P., Llinares C., Averous M. Anomalies in transport properties of EuO under hydrostatic pressure due to bound magnetic polaron. /Sol. St. Commun. 1977. V.21. N5. P.441-444.
141. McWhan D.B., Souers P.C., Jura G. Magnetic and structural properties of europium metal and europium monoxide at high pressure. /Phys. Rev. 1966. V.143. N2. P.385-389.
142. Zimmer H.G., Takemura K., Syassen K., Fischer K. Insulator-metal transition and valence instability in EuO near 130 kbar. /Phys. Rev. B. 1984. V.29. N4. P.2350-2352.
143. Röhler J., Keulerz K., Dartyge E., Fontaine A., Jucha A., Sayers D. High-Pressure Energy Dispersive X-Ray Absorption of EuO up to 300 kbar. – in: EXAFS and Near Edge Structure III. Ed. By Hodgson et. al. Springer Proc. in Phys. 1984. V.2. P.385-387.
144. Тиссен В.Г., Понятовский Е.Г. Поведение температуры Кюри EuO при давлениях до 20 ГПа. /Письма в ЖЭТФ. 1987. Т.46. В.7. С.287-289.
145. Shapira Y., Reed T.B. Resistivity and Hall Effect of EuS in Filds up to 140 kOe. /Phys.Rev.B. 1972. V.5. N12. P.4877-4890.
146. Lashkarev G.V., Ivanchenko L.A., Paderno Yu.B. Optical Investigation of Ytterbium Monochalcogenides. /Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V.49. N1. P.K61-K65.
147. Narayanamurti W., Jayaraman A., Bucher E. Optical absorption in ytterbium monochalcogenides under pressure. /Phys. Rev. B. 1974. V.9. N6. P.2521-2523.
148. Didchenko R., Gortsema F.P. Some electric and magnetic properties of rare earth monosulfides and nitrides. /J. Phys. Chem. Solids. 1963. V.24. N7. P.863-870.
149. Francillon M., Jérôme D., Achard J.C., Malfait G. Resistivity and optical properties of divalent ytterbium monochalcogenides under atmospheric and high pressure. /J. Physique. 1970. V.31. N7. P.709-714.
150. Jayaraman A., Singh A.K., Chatterjee A., Usha Devi S. Pressure-volume relationship and pressure-induced electronic and structural transformations in Eu and Yb monochalcogenides. /Phys. Rev. B. 1974. V.9. N6. P.2513-2520.

151. Schmiester G., Wortmann G., Winzen H., Syassen K., Kaldis E. Effect of pressure on the Yb valency in YbS and YbTe. /High Pressure Research. 1990. V.3. N1-6. P.186-188.
152. Syassen K. Ionic monochalcogenides under pressure. /Proc. of the X-th AIRAPT Int. High Pressure Conf. on Research in High Pressure Science and Technology. Amsterdam. July 8-11. 1986. P.277-283.
153. Jayaraman A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. /Rev. Mod. Phys. 1983. V.55. N1. P.65-108.
154. Рабинович В.А., Хазин З.Я. Краткий химический справочник: Справ.изд. /Под ред. А.А.Потехина и А.И.Ефимова. – 3-е изд., перераб. и доп. –Л: Химия. 1991. 432с.
155. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: В 2 кн. / Е. Ю. Тонков; Под ред. Е. Г. Понятовского. - [Кн.] 2. М.: Металлургия, 1988. – 356 с.: граф.
156. Hall H.T., Merrill L. Some High Pressure Studies on Ytterbium. /Inorg. Chem., 1963. N2(3). P.618-624.
157. Souers P.C. Jura G. Semiconducting Region of Ytterbium. /Science. 1963. V.140. N. 3566. P. 481-483.
158. Ramesh T.G., Shubha V., Ramaseshan S. Phase transitions in ytterbium under pressure. /J.Phys.F: Metal Phys. 1977. V.7. No.6. P981-990.
159. McWhan D.B., Rice T.M., Schmidt P.H. Metal-Semiconductor Transition in Ytterbium and Strontium at High Pressure. /Phys.Rev. 1969. V.177. N.3. P.1063-1071.22.
160. Syassen K., Wortman G., Feldhaus J., Frank K.H., Kaindi G. Mean valence of Yb metal in the range 0 to 340 kbar. /Phys. Rev. B. 1982. V.26. N.8. P.4745-4748.
161. Katzman H., Mydosh J.A. The High-Pressure Resistance-Temperature Behavior of bcc-Ytterbium. /Z. Physik. 1972. V.256. Iss.4. P.380-386.

162. Sankaralingam S., Mathi Jara S., Pari G., Asokamani R. The Electronic Structure and Superconductivity of Lanthanum Monochalcogenides LaX (X=S, Se, Te). /Phys. Stat. Sol. (b). 1992. V.174. N2. P.435-447.
163. Vaitheeswaran G., V., Heathman S., Idiri M., Le Bihan T., Svane A., Delin A., Johansson B. Elastic constants and high-pressure structural transitions in lanthanum monochalcogenides from experiment and theory. /Phys. Rev. B. 2007. V.75. N18. P.184108-1 - 184108-7.
164. Jayaraman A. The Compressibility of Metallic Rare Earth Monochalcogenides. /Bull. Amer. Phys. Soc.1979. V.24. N3. P.397.
165. Самсонов Г.В., Абдусалямова М.Н., Черногоренко Г.В. Висмутиды. Киев: Наукова думка. 1977. 184 с.: ил.
166. Абдусалямова М.Н. Физикохимия антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов. /ЖВХО им.Д.И.Менделеева .1981. Т. XXVI. В.6. С.73-78.
167. Kasuya T., Sera M., Okayama Y., Haga Y. Normal and Anomalous Hall Effect in CeSb and CeBi. /J. Phys. Soc. Jap. 1996. V.65. No.1. P.160-171.
168. Hasegava A. Fermi Surface of LaSb and LaBi. /J. Phys. Soc. Jap. 1985. V.54. No.2. P.677-684.
169. Vaitheeswaran G., Kanchana V., Rajagopalan M. Electronic and structural properties of LaSb and LaBi. /Physica B: Condensed Matter. 2002. V.315, Iss.1-3. P.64 -73.
170. Driss Khodja F., Boudali A., Amara K., Amrani B., Kadoun A., Abbar B. LaBi under high pressure and high temperature: A first-principle study. /Physica B: Condensed Matter. 2008. V.403. Iss. 23-24. P. 4305 - 4308.
171. Ciftci Y. O., Colakoglu K., Deligoz E. The structural, thermodynamical, elastic, and vibrational properties of LaBi. /J. Phys.: Cond. Matter. 2008. V.20. N34. P.345202-1 - 345202-7.
172. Cui S., Feng W. Hu H., Feng Z., Liu H.. First-principles study of high-pressure phase transformations in LaBi. /Sol. St. Commun. 2009. V.149. Iss.25-26. P.996-999.

173. Hulliger F. Rare Earth Pnictides. – In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V.4. /Eds. K.A.Gschneider. Jr. L.Eyrinf. Norht-Holland.Amsterdam. 1979. Ch.33. P.153-236.
174. Hayashi J., Toyama T., Hoshi N., Shirotan I., Kikegawa T. Pressure-induced phase transition of LaBi with NaCl-type structure. /Photon Factory Activity Report 2005. 2006. V.23. Part B. P.187.
175. Pagare G., Sanyal S.P. Structural phase transition and elastic properties in rare earth monobismuthides. /Phase Transitions. 2006. V.79. No.11. P.935-943.
176. Charifi Z., Reshak Ali H., Baaziz H. Phase transition of LaX (X=P, As, Sb and Bi) at high pressure: Theoretical investigation of the structural and electronic properties. /Sol. St. Commun. 2008. V.148. No. 3-4. P.139-144.
177. Varshney D., Shriya S., Varshney M. Study of pressure induced structural phase transition and elastic properties of lanthanum pnictides. /Eur. Phys. J. B. 2012. V.85. No.6. P.241-1–241-31.
178. Shoaib M., Murtaza G., Khenata R., Farooq M., Ali R. Structural, elastic, electronic and chemical bonding properties of AB (A=Sc, Y, La; B=N, P, As, Sb, Bi) from first principles. /Computational Materials Science. 2013. V.79. P.239-246.
179. Ramesh T.G., Shubha V. Thermoelectric behaviour of SmS and Sm_{0.84}Gd_{0.16}S at high pressures and temperatures. /Sol. St. Comm. 1976. V.19. N6. P.591-593.
180. Jaccard P., Haenssler F., Sierro J. Pressure dependence of electrical resistivity and thermopower: Valence transition in YbCu₂ and TmSe. /Helv. Phys. Acta. 1980. V.53. N4. P.590-594.
181. Каминский В.В., Виноградов А.А., Володин Н.М., Романова М.В., Сосова Г.А. Особенности электропереноса в поликристаллических пленках SmS. /ФТТ. 1989. Т.31. В.9. С.153-157.
182. Каминский В.В., Володин Н.М., Жукова Т.Б., Романова М.В., Сосова Г.А. Электрические свойства и особенности структуры поликристаллических пленок моносulfида самария. /ФТТ. 1991. Т.33. №1. С.187-191.

183. Гребинский С.И., Каминский В.В., Смирнов И.А., Шульман С.Г. Тензорезистивный эффект в поликристаллических пленках SmS. – В кн.: III Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников (Тбилиси). М.: АН СССР. 1988. с.46.
184. Каминский В.В., Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники в датчиках механических величин. /Приборы и системы управления. 1985. №8. С.22-24.
185. Илисавский Ю.В. Полупроводниковые тензометры. – Л.:ЛДНТП. 1963. с.43.
186. Каминский В.В., Романова М.В. Тензочувствительность и температурный коэффициент сопротивления моносulfида самария. /Приборы и системы управления. 1988. №8. С.28-29.
187. Володин Н.М., Мишин Ю.Н., Каминский В.В. Тензометрия на основе редкоземельных полупроводников в космических аппаратах. /Вестник НПО им.С.А.Лавочкина. 2011. №5. С.51-55.
188. Володин Н.М. Мишин Ю.Н., Каминский В.В., Захаров Ю.В. Полупроводниковые тензорезисторы на основе моносulfида самария для космических аппаратов. Преобразование деформации. /Вестник НПО им.С.А.Лавочкина. 2012. №2. С.33-37.
189. Гребинский С.И., Каминский В.В., Смирнов И.А., Шульман С.Г. Тензорезистивный эффект в тонких пленках монокристаллических самария. /Деп. ЦНИИ «Электроника». 1983. №9201/84. с.25.
190. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат. 1975. 275 с.
191. Гордиенко С.П. и др. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения: справочник / С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка, В.В. Фесенко; Ред. Г.В. Самсонов. - Киев: Наукова думка, 1971. - 168 с.: граф., табл. - (в пер.)
192. Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962, 399 с.

193. Каминский В.В., Казанин М.М. Генерация электродвижущей силы в процессе фазового перехода в SmS. – Доклады VII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения». ФТИ РАН, Санкт-Петербург, (ноябрь 2000), с.215-219.
194. Каминский В.В., Васильев Л.Н., Курапов Ю.Н., Романова М.В., Сосова Г.А., Соловьёв С.М., Шаренкова Н.В., Горнушкина Е.Д. Перспективные применения редкоземельных полупроводников в высокотемпературных и радиационно стойких датчиках температуры. /Деп.статья. ВИНТИ №2999-В94, с. 25. 1994.
195. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М., ГИФМЛ, 1961, 604 с.
196. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: «Металлургия». 1967. 235 с.
197. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: Справ. изд.: В двух книгах. Кн.1. Тонков Е.Ю./Под ред. Понятовского Е.Г. – М: Metallurgia.1988. 464 с.
198. Аверкин А.А., Богомолов В.Н. Автономная камера высокого давления. /ПТЭ. 1972. №3. с.224–225.
199. Кириченко А.С., Корнилов А.В., Пудалов В.М. Свойства полиэтилсилоксана как среды, предающей давление. /ПТЭ. 2005. №6. с.121 – 124.
200. Шубников М.Л., Аверкин А.А. Закачивающее устройство для автономных клапанных камер высокого давления. /ПТЭ.1980. №2. с.188 –
201. Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. Индуцированное высоким давлением фазовый переход в виртуальном ферроэластике Hg₂I₂. /ФТТ. 1985. Т.27. В. 8. С.2500 – 2502.
202. Киркинский В.А., Ряпосов А.И., Якушев В.Г. Халькогениды мышьяка, сурьмы и висмута при высоких давлениях. Труды инст. геологии и геохимии. АН СССР СО. В.623. Отв.ред. Д.В.Калинин. – Новосибирск: Наука., СО. 1985. 109 с.

203. Александрова И.П., Шабанов В.Ф., Москалев А.К. Структурные фазовые переходы в кристаллах при воздействии высокого давления. Ответственный редактор Александров К.С. Новосибирск: Изд. «Наука» СО. 1982. 142 с.
204. Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Novikov A.F. Device of Toroid type high pressure generation. /High Temp. – High Press. 1977. V.9. N6. p.637 – 639.
205. Хаджи В.Е., Цинобер Л.И., Штеренлихт Л.М., Самойлович М.И., Гордиенко Л.А., Детчурев Ю.А., Заднепровский В.И., Колодиева С.В., Комаров О.П., Лаптев В.А., Малова Д.Г., Петрова Н.И., Романов Л.Н., Санжарлинский Н.Г. Синтез минералов. В 2-х томах. Т.1. – М.: Недра. 1987. 487 с.: ил.
206. Khvostantsev L.G., Sidorov V.A. High-Pressure Polimorphism of Antimony. /Phys. St. Sol. (a). 1981. V.64. N1. P.379-384.
207. Khvostantsev L.G., Sidorov V.A., Shelimova L.E., Abrikosov N.Kh. Phase Transitions in GeTe at Hydrostatic Pressure up to 9.3 GPa. /Phys. St. Sol. (a). 1982. V.74. N1. P.185-192.
208. Циок О.Б. Индуцированное высоким давлением состояние с промежуточной валентностью в монохалькогенидах самария. /Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Троицк. 1992. 156 с.
209. Bilyalov Ya.R., Kaurov A.A., Tsvyashchenko A.V. Pressure generation by double-stage system using sintered diamond as the last stage anvil. /Rev. Sci. Instrum. 1992. V.63. No. 4. P.2311-2314.
210. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. М.: Мир. 1972. 232 с.
211. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Bazhenov A.V. A composite high-pressure cell with sintered diamond insets for study of thermoelectric and thermomagnetic properties in a range up to 30 GPa: Application to Pr and PbTe. /Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2008. Vol. 69. No. 9. P.2315-2324.

212. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Derevskov A.Y., Shchennikov, Jr. V.V. Automated portable high-pressure setup for study of transitions in solids. /J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 67. Iss. 9-10. P.2203–2209.
213. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Manakov A.Y. Measurements of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa. /J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. Issue 8. P.1168–1174.
214. Сидоров В.А., Циок О.Б. Фазовая диаграмма и вязкость системы глицерин-вода при высоком давлении. /ФТВД. 1991. Т.1. В.3. С.74-79.
215. Barnett J.D., Bosco C.D. Viscosity measurements on liquids to pressure of 60 kbar. /J. Appl. Phys. 1969. V40. N8. P.3144 – 3150.
216. Piermarini G.J., Block S., Barnett J.D. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. /J. Appl. Phys. 1973. V44. N12. P.5377 – 5382.
217. Алексеев К.А., Бурова Л.Л. Свойства манганиновых манометров сопротивления. – В сб.: Исследования в области измерений высоких давлений. Труды институтов Комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР. ВНИИФТРИ. М.: Изд. Гос. Ком. стандартов, мер и измерительных приборов СССР. 1964. в.75(135). С.36-43.
218. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1976 г. 432 с.
219. Цидильковский И.М., Щенников В.В., Глузман Н.Г. Переход полупроводник-металл в кристаллах $Hg_{1-x}Cd_xSe$ под действием давления. /ФТТ. 1985. Т.27. В.2. С.439-443.
220. Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Ulyanitskaya N.M. Measurement of the thermoelectric properties of metals and semiconductors at quasi-hydrostatic pressures up to 60 kbar. I. Bismuth. /High Temp. – High Press. 1973. V5. N1. P.261-264.
221. Vijayakumar V., Vaidya S. N., Sampathkumaran E. V., Gupta L.C. Effect of pressure on the electric resistivity and Seebeck coefficient of some ternary rare-earth silicides. /High Temp.-High Press. 1980. V.12. N 6. P.649 – 654.

222. Nikolaev N.A., Khvostantsev L.G. Characteristics of the phase transitions of La and Pr under hydrostatic pressures up to 9 GPa and temperatures up to 700 K: Electrical resistivities and thermoelectric powers. /Sov. Phys. JETP. 1987. V.65. N 1. P.205-208.
223. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. Учеб. для вузов по спец. «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы» – 2-е изд., перераб. и доп. –М.; Высш. шк. 1987. 239 с. ил.
224. Михлин С.Г. Курс математической физики. – М.: Наука. 1968. 576 с., ил.
225. Гребинский С.И., Каминский В.В., Степанов Н.Н., Смирнов И.А., Голубков А.В. Пьезосопротивление моноселенида самария. /ФТТ. 1983. Т.25. В.1. С.151-156.
226. Толстой Г.П. Ряды Фурье. – 3-е изд. – М.: Наука. 1980. 384 с.
227. Бурков А.Т., Федотов А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. Методы и устройства измерения термоэдс и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах. /Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т.15. №2. С.173-195.
228. Щенников В.В. Термоэдс фаз высокого давления халькогенидов цинка и кадмия. /Расплавы. 1988. Т.2. В.2. С.33-40.
229. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Vorontsov G.V., Kulbachinskii V.V. High-pressure thermopower technique and its application. /Journal of Physics: Conference Series. 2010. V.215. 012185-1 – 012185-5.
230. Matsubayashi K., Suzuki H.S., Imura K., Nishioka T., Sato N.K. Single crystal growth of “pure” SmS. /Physica B. 2005. V. 359-361. P.151-153.
231. Imura K., Matsubayashi K., Suzuki H.S., Deguchi K., Sato N.K. Thermodynamic and transport properties of SmS under high pressure. /Physica B. 2009. V.404. Iss.19. P. 3028-3031.

232. Каминский В.В. Энергия фазового перехода металл-полупроводник в SmS и пороговая плотность энергии записи. /ФТТ. 1978. Т.20. В.6. С.1742-1744.
233. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Васильев Л.Н., Оскотский В.С., Смирнов И.А. Пьезосопротивление моносulfида самария при криогенных температурах. /ФТТ. 1985. Т. 27. В.7. С. 2162-2165.
234. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. –М: Мир. 1974. 472 с.: ил.
235. Голубков А.В., Казанин М.М., Каминский В.В., Соколов В.В., Соловьёв С.М., Трушников Л.Н. Термоэлектрические свойства SmS_x (x=0.8÷1.5). /Неорг. Матер. 2003. Т.39. В.12. С.1448-1454.
236. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Васильев Л.Н., Харченко Ю.Н., Смирнов И.А. Влияние давления на подвижность носителей тока в SmS. /ФТТ. 1985. Т.27. В.1. С.77-82.
237. Imura K., Matsubayashi K., Suzuki H.S., Deguchi K., Sato N.K. Magnetoresistivity and Hall effect investigations under pressure on SmS. /JMMM. 2007. V.310. N2. Part 1. P.e54-e56.
238. Васильев Л.Н., Каминский В.В., Романова М.В., Шаренкова Н.В., Голубков А.В. О структуре дефектов в SmS. /ФТТ. 2006. Т.48. В.10. С.1777-1778.
239. Tsiok O.B., Sidorov V.A., Bredikchin V.V., Khvostantsev L.G., Golubkov A.V., Smirnov I.A. Compressibility and electronic transport properties of SmSe and SmTe at the pressure induced valence transition. /Sol. St. Communs. 1991. V.79. No.3. P.227-229.
240. Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г., Смирнов И.А., Голубков А.В. Электронная и решеточная стадии валентного перехода в SmTe при высоком гидростатическом давлении. /ЖЭТФ. 2005. Т.127. В.4. С.850-859.
241. Аскеров В.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л.: Наука. 1970. 303 с.

242. Фарберович О.В. Изучение зонной структуры монохалькогенидов самария под давлением. /ФТТ. 1980. Т. 22, В. 3. С.669-679.
243. Fridman L. Transport Properties of Organic Semiconductors. /Phys. Rev. V.133. 1964. N.6A. P.A1668-A1679.
244. DiMarzio D., Croft M., Sakai N., Shafer M. W. Effect of pressure on the electrical resistance of EuO. /Phys. Rev. B. 1987. V.35. P. 8891(R)-8893(R).
245. Vlasov S.V., Farberovoch O.V. APW Research of Europium Monochalcogenides II. Magnetic Form Factor and Insulator-Metal Transition in EuO under Pressurez. /Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V.133. Iss.2. P.601-609.
246. Farreil J.N., Taylor R.D. High Pressure Mössbauer Study of Intermediate Valence in EuO and Eu Metal. /Bull. Am. Phys. Soc. 1986. V.31. N 3. P.500.
247. Taylor R.D., Farreil J.N. Mössbauer Effect in EuO at High Pressure. /Bull. Am. Phys. Soc. 1986. V.32. N 3. P.763-764.
248. Kasuya T. Energy Spectra of Magnetic Semiconductors: Eu Chalcogenides and NiO. /J. Appl. Phys. 1970. V.41. Iss.3. P.1090-1091.
249. Щенников В.В., Гижевкий Б.А., Чеботаев Н.М., Клинкова Л.А. Электрические свойства халькогенидов европия при сверхвысоком давлении. /ФММ. 1990. Т.69. №4. С.82-88.
250. Соколова Г.К., Самохвалов А.А., Родионов К.П. Влияние гидростатического давления на электропроводность окисла EuO. /ФТТ. 1971. Т.13. В.4. С.1244-1246.
251. Francillon M., Jérôme D., Achard J.C., Malfait G. Résistivité et propriétés optiques sous pression normale, résistivité sous haute pression de monochalcogénures d'ytterbium divalent. /J. Physique. 1970. V.31. N7. P.709-714.
252. Born H.J., Legwold S., Spedding F.H. Low-Temperature Thermoelectric Power of the Rare-Earth Metals. /J. Appl. Phys. 1961. V.32. N.12. P.2543-2549.
253. Grosshans W.A., Holzapfel W.B. X-ray studies on europium and ytterbium up to 40 GPa. /JMMM. 1985. V.47-48. P.295-296.

254. Leger J.M., Percheron-Guegan A., Loriers C. Pressure Variations of the Resistivities of Rare Earth Hexaborides. /Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V.60. Iss.1. P.K23-K26.
255. Hasegawa A., Yanase A.J. Energy bandstructure and Fermi surface of LaB₆ by a self-consistent APW method. /J. Phys. F. 1977. V.7. N.7. P.1245-1260.
256. Lundström T., Lönnberg B., Törmä B., Etourneau J., Tarascon J.M. An Investigation of the Compressibility of LaB₆ and EuB₆ Using a High Pressure X-Ray Power Diffraction Technique. /Physica Scripta. 1982. V.26. N.5. P.414-416.
257. Kasuya T., Takegahara K., Kasaya M., Isikawa Y. Fujita T. Transport Electronic Structure of EuB₆, Transport and Magnetic Properties. /J. Phys. 1980. V.41. Colloquies C5. Suppl. 6. P. C5-161 – C5-170.
258. Хомский Д.И. Редкоземельные соединения с промежуточной валентностью: спектроскопические исследования. – В сб. Спектроскопия кристаллов. Под ред. А.А.Каплянскогo. АН СССР Л.: ФТИ им.А.Ф.Иоффе. 1985. С.118-119.
259. Yazhou Zhou, Dae-Jeong Kim, Priscila Ferrari Silveira Rosa , Qi Wu, Jing Guo, Shan Zhang, Zhe Wang, Defen Kang, Wei Yi, Yanchun Li, Xiaodong Li, Jing Liu, Peiquan Duan, Ming Zi, Xiangjun Wei, Zheng Jiang, Yuying Huang, Yi-feng Yang , Zachary Fisk, Liling Sun, Zhongxian Zhao. Pressure-induced quantum phase transitions in YbB₆ single crystal. /Phys. Rev. B. 2015. V.92. Iss. 24. P. 241118(R)-1 – 241118(R)-5.
260. King H.E., La Placa S.J., Penny T., Fisk Z. Effects of Valence and Intermediate Valence on the Compressibility of the Rare-Earth Hexaborides. – Valence Fluctuations in Solids, eds. by L.M.Falicov, W.Hanke, M.B.Maple. Amsterdam; N.-Y.; Oxford. 1981. P.333-336.
261. Ogita N., Nagai S., Udagava M., Iga F., Sera M., Oguchi T., Akimitsu J., Kunii S. Raman scattering study of rare-earth hexaboride. /Physica B. 2005. V.359-361. P941-943.

262. Parisiades P., Bremholm M., Mezouar M. High-pressure structural anomalies and electronic transitions in the topological Kondo insulator SmB_6 . /*Europhysics Letters*. 2015. V.110. N6. P.66002-p1 –66002-p6.
263. Блатт Ф.Дж., Шредер П.А., Фойлз К.Л. Грейг Д. Термоэлектродвижущая сила металлов. – Пер. с англ. пер. И. А. Магидсона, под ред. Белашенко Д.К. М.: Металлургия. 1980. 247 с.: ил.
264. Schmiester G., Wortmann G., Kaindl G., Bach H., Holtzberg F. Pressure-Induced Valence Changes in EuS and SmTe . /*High Pressure Research*. 1990. V.3. Iss.1-6. P.192-194.
265. Dallera C., Annese E., Rueff J.-P., Grioni M., Vankó G., Braicovich L., Barla A., Sanchez J.-P., Gusmeroli R., Palenzona A., Degiorgi L., Lapertot G. Intermediate valence behavior under pressure: how precisely can we probe it by means of resonant inelastic x-ray emission? /*J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. V.17. N11. P. S849–S858.
266. Annese E., Barla A., Dallera C., Lapertot G., Sanchez J.-P., Vankó G. Divalent-to-trivalent transition of Sm in SmS : Implications for the high-pressure magnetically ordered state. /*Phys. Rev. B*. 2006. V.73. Iss.14. P.140409(R)-1–140409(R)-4.
267. Röhler J., Krill C., Kappler J.P., Ravet M.F., Wohleben D. Pressure dependence of volume of SmS , EuPd_2Si_2 , TmSe and YbAl_2 derived from L_{III} -absorption edge. – In: *Valence Instabilities: Proceedings of the International Conference Held in Zürich, Switzerland, April 13-16, 1982*. Ed. by P. Wachter and H. Boppart. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982 – P. 215-218.
268. Shchennikov V.V., Shchennikov Vs.V., Korobeynikov I.V., Morozova N.V. High-Pressure Treatment up to 25 GPa of Czochralski Grown Si Samples Containing Different Admixtures and Defects. /*Acta Phys. Pol.* 2013. V.124. No.2. P.244-249.
269. Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г., Бражкин В.В. Универсальное поведение халькогенидов редкоземельных металлов при переходе в состояние с

- промежуточной валентностью при высоких давлениях. /ЖЭТФ. 2015. Т.147. В.6. С. 1244-1253.
270. Киреев П.С. Введение в теорию групп и ее применение в физике твердого тела. Учеб. пособие для студентов вузов. М.: Высшая школа, 1979. 207 с.: ил.
271. Vedernikov M.V. The thermoelectric powers of transition metals at high temperature. /Adv. Phys. 1969. V.18. Iss.74. P.337-370.
272. Vedernikov M.V., Burkov A.T., Dvinitkin V.G., Moreva N.A. The thermoelectric power, electrical resistivity and hall constant of rare earth metals in the temperature range 80 – 1000 K. /J. Less-Common Met. 1977. V.52. Iss.2. P.221-245.
273. Shchennikov V.V., Morozova N.V., Ovsyannikov S.V. Similar behavior of thermoelectric properties of lanthanides under strong compression up to 20 GPa. /J. Appl. Phys. 2012. V.111. Iss.11. P.112624-1–112624-9.
274. Heine V. s–d Interaction in Transition Metals. /Phys. Rev. 1967. V.153. N.3. P.673-682.
275. Batlogg B., Ott H.R., Kaldis E., Thöni W., Wachter P. Magnetic mixed valent TmSe. /Phys. Rev. B. 1979. V.19.
276. Koyama K, Yoshida M, Tomimatsu T, Sakon T, Li D, Shirakawa M, Ochiai A, Motokawa M. Observation of clycrotron resonance in rare-earth monpnictides microwave region. /J. Phys. Chem. Solids. 2002. V.63. Iss.6-8. P.1227-1230.
277. Bhardwaj P., Singh S. Numerical analysis of LaBi at high temperature and pressure. /J. Rare Earths. 2011. V.29. No.3. P.271-276.
278. Toyozava Y. Theory of Localized Spins and Negative Magnetoresistance in the Metallic Impurity Conduction. /J.Phys. Soc. Jpn. 1962. V.17. No.6. P.986-1004.
279. Giovannini B., Hedgcock E.T. Influence of temperature on the two band model for negative magnetoresistance in heavily doped semiconductors. /Sol. St. Comm. 1972. V.11. Iss.2. P.367-370.

280. Косарев В.В., Парфеньев Р.В., Попов В.В., Шалыт С.С. Прыжковая проводимость по глубоким донорным уровням хрома в InSb. /ФТТ. 1976. Т.18. В.2. С.489-493.
281. Горелик С.С., Скачков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС. 1904. 328 с.
282. Каминский В.В., Голубков А.В., Дидик В.А., Романова М.В., Скорятина Е.А., Усачева В.П., Шалаев Б.Н., Шаренкова Н.В. Влияние степени совершенства кристаллов и отклонения от стехиометрического состава на процессы диффузии в сульфиде самария. /ФТТ.2009. Т.51. В.10. С.1900-1904.
283. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н., Каменская Г.А. Особенности структуры металлической фазы, возникающей под действием механической полировки поликристаллических образцов SmS. /ФТТ. 2005. Т.47. В.4. С.598-602.
284. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Романова М.В., Васильев Л.Н., Каменская Г.А. Влияние размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения на электрические параметры полупроводникового SmS. /ФТТ.2008. Т.50. В.7. С.1158-1161.
285. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Петров С.Н. Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения в тонких пленках SmS и их визуализация. /ЖТФ. 2011. Т.81. В.9. С.144-146.
286. Смирнов Б.И., Кестнер Г., Рябов А.В., Смирнов И.А. Исследование дефектной структуры межфазной границы металл-полупроводник в SmS методом высоковольтной электронной микроскопии. /ФТТ. 1983. Т.25. В.2. С.541-546.
287. Попов В.В., Касимова А.Г., Буттаев Б.М., Голубков А.В., Смирнов И.А. Теплопроводность системы $Sm_xTm_{1-x}S$. /ФТТ.1993. Т.35. В.11. С.2835-2839.

288. Smirnov I.A., Akimchenko I.P., Dedegkaev T.T., Golubkov A.B., Goncharova E.V., Efremova N.N., Zhukova T.B., Oskotskii V.S., Finkelstain L.D., Shulman S.G., Stepanov N.N., Kartenko N.F. New data on the semiconductor to metal phase transition in samarium monosulphide and its solid sloutions. – In: Valence Instabilities./ Eds. P.Wachter, H.Boppart. North-Holland Publishing Company. 1982. P.113-120.
289. Smirnov I.A., Golubkov A.V., Sergeeva V.M.,_Goncharova E.V., Zhukova T.B., Buttaev B.M., Romanova M.V., Efremova N.N., Finkelstain L.D. Intermediate valence state of $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$. /Physica B+C. 1985. V.130. Iss.1-3. P.546-547.
290. Phol D.W. Valence transition of $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ and related compounds. /Phys.Rev. B. 1977. V.15. Iss.8. P.3855-3863.
291. Singal R.K., Garg K.B.. XANES study of intermediate valence in some cation doped SmS systems. /Physica Scripta. 1991. V.44. N5. P.500-504.
292. Каминский В.В., Романова М.В., Степанов Н.Н., Володин Н.М., Щепихин А.И. Полупроводниковые датчики давления на основе тонких пленок моносulfида самария. – В: «Методы и средства измерения механических параметров в системах контроля и управления». Тезисы докладов к Всесоюзной конференции (21-28 января 1986 г.). /Орг.: Центральное правление научно-технического общества приборостроительной промышленности им.акад. С.И.Вавилова, Приволжский Дом научно-технической пропаганды, Пензенский политехнический институт, Пензенское областное управление НТО Приборпром им.акад.С.И.Вавилова. Пенза. 1986. С.82-83.
293. Каминский В.В., Романова М.В., Степанов Н.Н., Володин Н.М., Серова Е.А. Тонкопленочные тензо- и барорезисторы из моносulfида самария. – В: IX Всесоюзная конференция «Методы и средства тензометрии и их применение в народном хозяйстве» Тезисы докладов. «Тензометрия – 86». г. Кишинев. 23-25 июня 1986 г. г.Москва. 1986. С.48.

294. Васильев Л.Н., Каминский В.В. Вклад от изменения подвижности носителей тока в пьезорезистивный эффект в SmS. /ФТТ. 1999. Т.41. В.11. С.1963-1964.
295. Акивис М.А., Гольдберг В.В. Тензорное исчисление. – изд. второе, стереотипное – М.: Наука, 1969. – 352 с. – (Избранные главы высшей математики для инженеров и студентов втузов).
296. Полякова А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия. 1979. С.168.
297. Каминский В.В., Рябов А.В., Степанов Н.Н. Влияние упругих деформаций на концентрацию носителей тока в моносulfиде самария. /ФТТ. 1981. Т.23. В.6. С.1805-1807.
298. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С., Залесский А.В., Семилетов С.А., Гречушников Б.Н., Чистяков И.Г., Пикин С.А. Современная кристаллография (в четырех томах). Т.4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука. 1981. 496 с.
299. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука. 1965. 248 с.: ил.
300. Бокий Г.Б., Воронина И.П., Дворянкина Г.Г. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Издательство стандартов. Москва. 1973. 208 с.
301. Блэкмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир. 1964. 392 с.
302. Бернотас К.Э., Грицюс А.А., Жиленис С.Г., Петровский Ч.К. Полупроводниковый датчик импульсного давления. /Физика горения и взрыва. 1986. Т.22. №2. С.133-135.
303. Дружинин А.А., Марьянова И.И., Кутраков А.П., Лях-Кагуй. Датчик гидростатического давления на основе микрокристаллов антимионида галлия. –Технология и конструирование в электронной аппаратуре. Сенсоэлектроника. 2015. №4. С.19-23.

304. Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М., Павлов И.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В. Патент №2303834. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Приоритет 22 июня 2005 г.

305. Каминский В.В., Казанин М.М. Термовольтаический эффект в тонкопленочных структурах на основе сульфида самария. /Письма в ЖТФ. 2008. Т.34. В.8. С.92-94.

306. Каминский В.В., Шаренкова Н.В., Васильев Л.Н., Соловьев С.М. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS. /ФТТ. 2005. Т.27. В.2. С.217-219.