

# УНИВЕРСАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В СОСТОЯНИЕ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*О. Б. Циок, Л. Г. Хвостанцев, В. В. Бразжкин\**

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук  
142190, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 ноября 2014 г.

Проведены прецизионные измерения электросопротивления, термоэдс и объема TmS, TmSe и TmTe при гидростатическом давлении до 8 ГПа. Сравнение поведения транспортных свойств и объема TmTe и SmTe в области валентного перехода демонстрирует полную аналогию, вплоть до количественного совпадения. Показано, что термоэдс всех халькогенидов тулия и самария и в области коллапса решетки, и при последующей перестройке электронного спектра в широком диапазоне давлений подчиняются единой универсальной зависимости, соответствующей прохождению уровня Ферми через пик плотности состояний. Результаты обсуждаются в рамках представлений об экситонной природе промежуточной валентности в халькогенидах редкоземельных металлов.

DOI: 10.7868/S004445101506018X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблеме промежуточной валентности (ПВ), как и сама формулировка проблемы, были стимулированы работами Джаярамана с соавторами [1–6]. Основными объектами для исследования ПВ стали «аномальные» халькогениды редкоземельных металлов (РЗМ) (халькогениды Sm, Eu, Yb и TmTe), которые в обычных условиях являются двухвалентными полупроводниками (в которых ион металла двухвалентен). В первых работах предполагалось, что под действием высокого давления в этих соединениях будет происходить делокализация электрона с  $4f$ -оболочки РЗ-иона в зону проводимости, сопровождающаяся металлизацией и значительным сжатием кристаллической решетки, т. е. переход в состояние трехвалентного металла, присущее «нормальным» халькогенидам РЗМ. Такие переходы, действительно, были обнаружены [1–5], но параметры решетки в этих соединениях после перехода оказались заметно больше, чем можно было бы ожидать для соединений трехвалентных металлов. Эф-

фективные валентности, вычисленные по параметру решетки для данных веществ, оказались на уровне 2.6–2.8 [6], и получавшиеся «металлы» обладали целым комплексом необычных физических свойств.

В последующие десятилетия явление ПВ было изучено довольно детально [7–10], но и в настоящее время, после более чем 40-летней истории исследований, остались вопросы, по которым не выработано общепринятого мнения. В первую очередь, это вопрос о механизме перехода с изменением валентности и о природе промежуточного состояния, которое образуется в данных соединениях сразу после коллапса решетки. В большинстве работ предполагается, что в процессе валентного перехода происходит постепенная делокализация  $4f$ -электрона в зону проводимости за счет гибридизации  $4f$ - и  $5d$ -состояний РЗ-иона. При достаточно высоком давлении образуется состояние металла с тяжелыми фермионами, физика которого представляет самостоятельный интерес, но с позиции теоретического описания ПВ разногласий не вызывает, в то время как природа промежуточного состояния до настоящего времени описывается по-разному. Отдельного внимания, на наш взгляд, заслуживают работы, в которых рассматривается возможный экситон-

\*E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

ный сценарий валентного перехода [11–14]. Вместе с тем, речь не идет о каком-то разделении представлений о природе ПВ на «гибридизационные» и «экситонные» или об их противопоставлении. Гибридизация присутствует и в экситонных моделях ПВ, так как волновая функция электрона, ушедшего из  $f$ -оболочки РЗ-иона (и тем самым создавшего  $f$ -дырку), строится из  $5d$ -состояний соседних с  $f$ -дыркой РЗ-ионов [11], в том числе и с примесью исходного  $4f$ -состояния [12]. Различие «сценариев» ПВ заключается в дальнейшей судьбе электрона, ушедшего с  $4f$ -оболочки РЗ-иона: либо он попадет в гибридованную зону проводимости, либо окажется локализованным на экситоне.

В ранних работах роль эффектов гибридизации сильно переоценивалась из-за практикованного способа получения ПВ путем частичного замещения двухвалентных ионов РЗМ трехвалентными ионами меньшего радиуса. В соединении при этом возникает эффективное «химическое» давление, обеспечивающее устойчивость ПВ при нормальных условиях. Вместе с тем такой подход не эквивалентен приложению высокого давления [7, 9], так как кроме химического давления в систему добавляются электроны в зону проводимости. Более того, химическое давление в чистом виде (без добавления электронов в зону проводимости) при замещении самария в SmS на двухвалентный ион меньшего радиуса (Ca, Yb) вообще не приводило к образованию состояния ПВ [15].

Дополнительная неопределенность в теоретическом описании валентного перехода имела также в связи со спецификой экспериментов при высоком давлении, когда исследования электронного спектра и объема проводились в различной аппаратуре высокого давления (определяемой соответствующими экспериментальными методиками), и на разных образцах. Сопоставление свойств в этом случае затруднено, и задача установления взаимосвязи в поведении электронных свойств и сжимаемости решетки в области валентного перехода на ранних этапах исследования ПВ специально не ставилась. Такие исследования были впервые проведены в работах [16, 17] на халькогенидах самария. Прецизионные измерения транспортных свойств и сжимаемости при чисто гидростатическом давлении показали, что переход с изменением валентности происходит последовательными этапами. Сначала закрывается щель между  $4f$ -уровнем и дном зоны проводимости и возникает «металлическое» состояние и только потом начинается коллапс решетки, причем в области наиболее интенсивного изменения объема транспортные свойства (сопротивление и термоэдс) оста-

ются почти постоянными. То, что уход электронов с  $f$ -уровня при коллапсе решетки не сопровождается изменением степени заполнения зоны проводимости является серьезным аргументом в пользу экситонного механизма валентного перехода, но для установления универсальности такого сценария необходимы были дополнительные исследования.

В настоящей работе приведены результаты прецизионных измерений электросопротивления, термоэдс и объема монохалькогенидов тулия при гидростатическом давлении до 8 ГПа. При обсуждении результатов проводится детальное сопоставление с аналогичными данными для халькогенидов самария. Отличительной чертой настоящей работы является проведение всех измерений на одних и тех же образцах и в одной и той же аппаратуре высокого давления. Это позволяет детально сопоставлять поведение транспортных свойств и объема в терминах единой шкалы давлений, исключив из рассмотрения такие источники неопределенности как различная стехиометрия образцов, различные шкалы давлений (в разных типах аппаратуры), неточность измерения давления и сдвиговые напряжения.

Халькогениды тулия являются классическими объектами для исследования ПВ [6, 9, 18]. Ионный радиус тулия меньше чем самария (ввиду лантаноидного сжатия), и поэтому все явления, связанные с ПВ, в халькогенидах тулия значительно сдвинуты в область меньших давлений. При нулевом давлении TmS уже является трехвалентным металлом, TmSe имеет промежуточную валентность, и только TmTe является двухвалентным полупроводником с давлением перехода выше 2 ГПа. В области низких температур свойства халькогенидов тулия и самария радикально различны. Халькогениды тулия обладают магнетизмом во всех конфигурациях иона Tm, включая ПВ, что особенно интересно из-за конкуренции магнетизма и эффектов гибридизации. Несмотря на длительную историю исследований, интерес к халькогенидам тулия остается на высоком уровне, как в связи с необычным магнетизмом [19, 20], так и в контексте проблемы ПВ [21–23].

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Основная часть экспериментов при высоком давлении проводилась в аппарате типа Торойд [24] с диаметром центральной лунки 15 мм. Для измерения температурной зависимости электросопротивления ввиду более сложного внутреннего устройства гидростатической ампулы применялся также аппа-

рат с бóльшим рабочим объемом (Тороид 25 мм). Для данных аппаратов реализован набор экспериментальных методик прецизионных измерений различных свойств в условиях идеального гидростатического давления, включая измерения объема тензометрическим методом [25–27]. Методики измерения термоэдс, электросопротивления и объема были аналогичны тем, что использовались ранее в работе [17], с тем отличием, что они были адаптированы к аппарату с меньшим рабочим объемом.

Давление измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по переходам в висмуте (2.54 и 7.7 ГПа), при этом абсолютная точность измерения давления ( $\sim 1\%$ ) определялась не особенностями гидростатических методик, а только абсолютной точностью шкалы реперов. Воспроизводимость шкалы давлений во всех экспериментах была на уровне 0.01 ГПа (100 бар). Для определения температуры в экспериментах по измерению термоэдс и термической щели использовались термопары медь–константан. Поправки на зависимость термоэдс термопар от давления не вводились.

В качестве среды, передающей давление, использовались смеси метанол–этанол 4:1 и пентан–изопентан 1:1. Первая смесь имеет предел гидростатичности около 10 ГПа, вторая — около 5 ГПа, но при этом химически более инертна. Она использовалась в нескольких экспериментах ( $P < 5$  ГПа) на TmTe для оценки наличия или отсутствия химических реакций образца с более агрессивной (под давлением) смесью спиртов. Различий в результатах экспериментов в различных средах обнаружено не было.

Образцы халькогенидов тулия, представляющие собой мозаичные кристаллы с характерным размером блоков около 1 мм, были синтезированы в Лаборатории редкоземельных полупроводников в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН. Параметры решетки образцов: 5.406(3) Å–TmS, 5.677(5) Å–TmSe и 6.347(3) Å–TmTe соответствуют составам, близким к стехиометрическим с возможным отклонением в сторону дефицита тулия 1–3% для TmSe и около 2% для TmTe [9, 18, 28–32]. В исходном образце TmTe наблюдалась некоторая неоднородность свойств: барические зависимости объема для разных образцов TmTe совпадали, а на барических зависимостях сопротивления и термоэдс наблюдались заметные различия и необратимое поведение, но только при давлениях ниже 1.5 ГПа в области примесной проводимости. На основании этого был сделан вывод о том, что вариации состава малы и для постановки задачи настоящей работы значения не имеют.

Пайка контактов проводилась путем втирания расплавленного индия в свежий скол поверхности образца.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты измерения электросопротивления халькогенидов тулия и энергии активации проводимости TmTe представлены на рис. 1. Систематическая ошибка абсолютных значений удельного электросопротивления оценивается величиной 15%. Она определяется неточностью измерения геометрического множителя, связанной со значительными размерами контактов, припаянных к образцу. Характерный вид барических зависимостей и масштабы изменения удельного сопротивления под давлением на качественном уровне согласуются с известными данными [32–34]. При этом численные значения удельных сопротивлений, приводимые в этих работах, по сравнению с результатами настоящей работы оказываются на 20% меньше для TmS [33], в 1.5 раза больше для TmSe [34], и в 7 раз больше для TmTe (в области давлений выше 2 ГПа) [32]. Возможно, что заметное различие абсолютных значений, особенно для TmTe, связано с тем, что в работах [32–34] в качестве среды, передающей давление, использовалась жидкость Fluorinert, которая является сильно негидростатической средой [35].

На нижней вставке рис. 1 показан один из температурных ходов при давлении около 1.85 ГПа. При изменении температуры образца, даже при использовании маленького внутреннего нагревателя, величина давления в ячейке изменяется на сотни бар. При сильной зависимости логарифма сопротивления от давления игнорирование этого фактора приводило бы к большой ошибке в определении термической щели. Точное измерение давления в процессе нагрева образца, позволяет выделить чисто температурный вклад  $\rho(T)$  из суммарного ( $\rho(P) + \rho(T)$ ) изменения сопротивления при нагреве, так как чисто барический вклад  $\rho(P)$  измеряется при последующем увеличении давления при комнатной температуре. Затем значение термической щели вычисляется из чисто температурной зависимости  $\rho(T)$  стандартным способом, по наклону зависимости  $\ln \rho(T)$  от  $(1/T)$ . На верхней вставке рис. 1 приведена зависимость термической щели от давления, полученная в двух экспериментах на разных образцах TmTe. Из-за отклонения состава образцов от стехиометрии область собственной проводимости наблюдает-

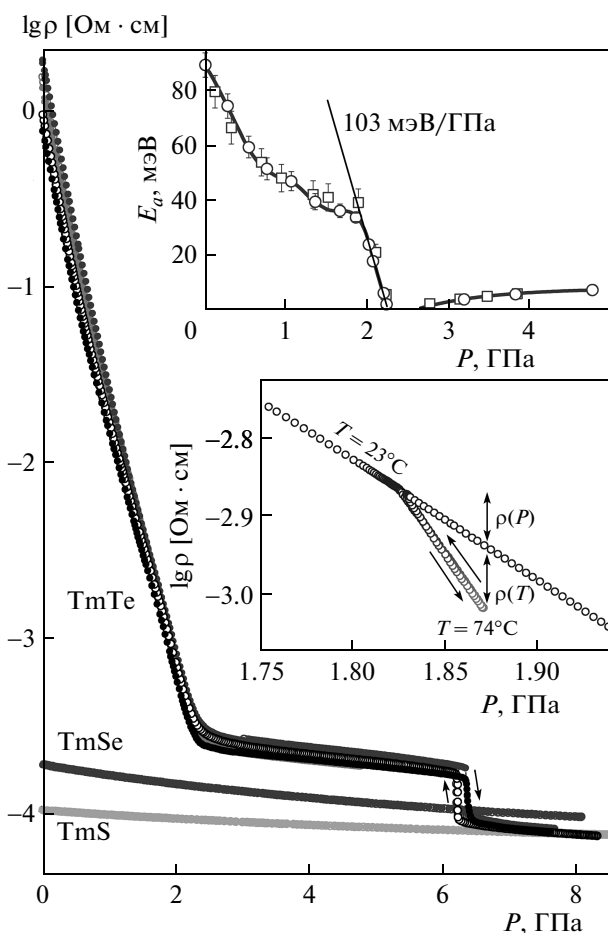


Рис. 1. Удельное сопротивление халькогенидов тулия под давлением. Для TmTe показаны результаты трех экспериментов на образцах с различным начальным удельным сопротивлением, темные символы соответствуют увеличению давления, светлые — уменьшению давления. На верхней вставке представлена барическая зависимость энергии активации проводимости (термической щели) для двух различных образцов TmTe. На нижней вставке дано пояснение к способу измерения термической щели в реальном эксперименте

ся только при давлении выше 1.9 ГПа. Наклон барической зависимости термической щели в этой области (103 мэВ/ГПа) и ее экстраполяция к нулевому давлению (227 мэВ) хорошо согласуются с данными по ширине оптической щели между  $4f$ -уровнем и  $5d_{t_{2g}}$ -дном зоны проводимости (0.22 эВ) [3], и с оценками — 100 мэВ/ГПа и 0.2 эВ, полученными из барической зависимости сопротивления [18]. На графике логарифма сопротивления в точке обращения щели в нуль наблюдается резкий излом. В халькогени-

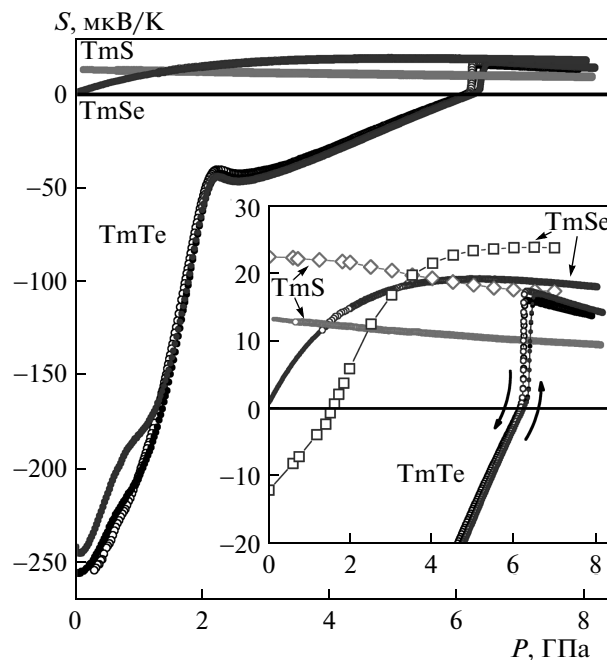


Рис. 2. Термоэдс халькогенидов тулия под давлением. Для TmTe показаны результаты двух экспериментов на различных образцах, темные символы соответствуют увеличению давления, светлые — уменьшению давления. На вставке в увеличенном масштабе представлена область малых значений термоэдс. Светлые квадраты и ромбы — данные работы [36] соответственно для TmSe и TmS (среда AgCl, измерение ЭДС относительно термопары хромель-алюмель)

дах самария [16, 17] при соответствующих значениях давления наблюдалось более сложное поведение сопротивления, однако резкий излом графика логарифма сопротивления, как и для TmTe, соответствовал закрытию щели между  $4f$ -уровнем и дном зоны проводимости. Интересно отметить, что металлический температурный ход сопротивления в TmTe наблюдается только в узком диапазоне давлений, и выше 2.7 ГПа он становится квазиполупроводниковым. Квазиполупроводниковый характер проводимости с энергией активации около 2.8–2.0 мэВ (уменьшается с ростом температуры от комнатной до 350 К) наблюдается также и в TmSe при нулевом давлении, хотя интерпретировать эти результаты в терминах ширины щели в электронном спектре было бы некорректно.

Результаты измерения термоэдс халькогенидов тулия представлены на рис. 2. Величины термоэдс образцов TmTe с разным начальным удельным со-

противлением заметно отличаются при давлении ниже 1.5 ГПа. В этой же области наблюдается необратимое поведение термоэдс при уменьшении давления. При давлении выше 1.5 ГПа поведение термоэдс обратимо и слабо зависит от начальных свойств различных образцов. Излом графиков при давлении 2.2 ГПа соответствует закрытию щели в электронном спектре. На вставке рис. 2 в увеличенном масштабе представлена область малых значений термоэдс. Количественные отличия данных [36] от результатов настоящей работы могут быть обусловлены как различным отклонением от стехиометрии образцов, так и особенностями методик измерения термоэдс в работе [36].

На рис. 3 приведены результаты измерения объема халькогенидов тулия тензометрическим методом и объемные модули, полученные поточечным дифференцированием исходных данных  $V(P)$ . Для TmTe приведены результаты двух экспериментов, до 6 ГПа и до 8.2 ГПа на разных образцах. Сжимаемость TmSe при давлении ниже 3 ГПа является аномальной. На зависимости  $V(P)$  она выглядит как завершающая стадия коллапса решетки, в масштабе рис. 3б аномалия практически незаметна, но на барической зависимости объемного модуля рис. 3а она отчетливо видна. В области малых давлений барическая зависимость объемного модуля заметно нелинейная и величина ее отклонения от обычного линейного поведения во много раз превышает возможные ошибки измерения, связанные с нерегулярной работой тензодатчиков. В работе [37] из анализа рентгеновских данных был сделан вывод о наличии излома на барической зависимости объемного модуля в районе 5 ГПа, соответствующего переходу TmSe в трехвалентное состояние. Данные настоящей работы свидетельствуют об отсутствии излома и о плавном кроссовере объемного модуля в районе 3 ГПа, тем не менее, можно говорить о хорошем согласии результатов, так как области аномального и регулярного поведения объемного модуля отчетливо видны, а конкретная величина давления перехода для стехиометрического TmSe [37] может быть больше, чем для исследованного в настоящей работе образца с дефицитом тулия. Барическая зависимость объема TmTe хорошо согласуется с рентгеновскими данными [21]. Коллапс решетки плавно начинается при давлении около 2 ГПа. На барической зависимости объемного модуля TmTe, однако, область регулярного поведения исходной полупроводниковой фазы практически отсутствует. Кроме того, зависимости  $V(P)$ , даже в образцах, не испытывавших структурного перехода, имеют небольшой гистерезис (около

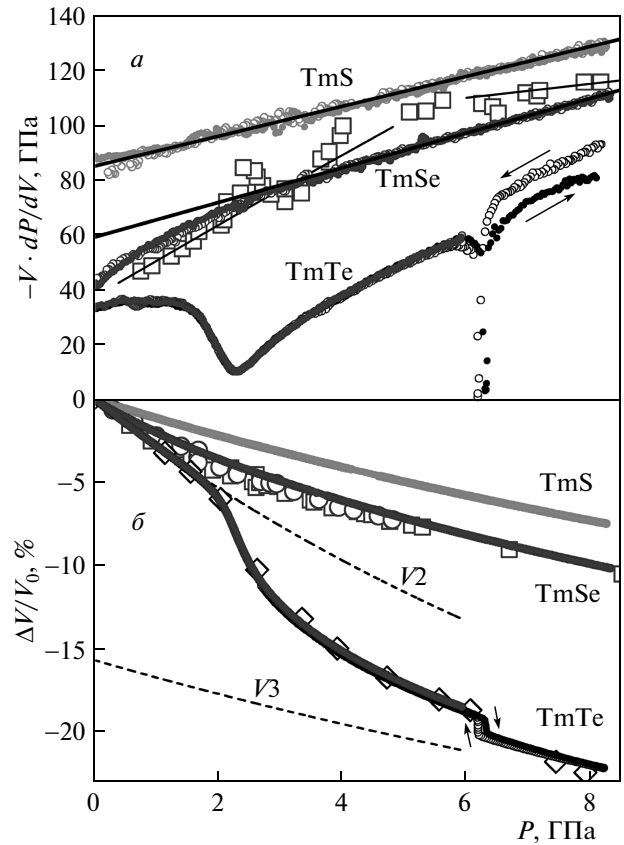


Рис. 3. Объемные модули (а) и относительные изменения объема (б) халькогенидов тулия под давлением, измеренные тензометрическим методом. Объемные модули вычислялись поточечным дифференцированием зависимостей  $V(P)$ . Для TmTe показаны результаты двух экспериментов на различных образцах, темные символы соответствуют увеличению давления, светлые — уменьшению давления. Крупные светлые символы — рентгеновские данные работ [37] для TmSe и [21] для TmTe. Линии V2 и V3 соответствуют предполагаемым зависимостям  $V(P)$  для TmTe при валентности иона тулия соответственно 2+ и 3+

200 бар) незаметный в масштабе графика рис. 3б, но надежно детектируемый в области максимальной сжимаемости при  $P \sim 2.3$  ГПа. Эти особенности сжимаемости, а также необратимое поведение электросопротивления и термоэдс TmTe при давлении меньше 1.5 ГПа могут быть связаны со значительным количеством вакансий тулия в образцах (около 2% из оценки по параметру решетки) и необратимыми процессами в системе вакансий, даже в условиях гидростатичности внешнего давления. Обсуждение структурного фазового перехода в TmTe при давле-

нии 6.3 ГПа (обратный переход при 6.2 ГПа) выходит за рамки настоящей статьи. Отметим, что, как и в SmTe, переход происходит при величине термоэдс близкой к нулю, а величины термоэдс и сопротивления после перехода близки к значениям для TmS.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсуждение сходства между халькогенидами тулия и самария корректно начать со сравнения свойств TmTe и SmTe, так как для SmTe имеется наиболее полный набор прецизионных экспериментальных данных, полученных в чисто гидростатических условиях. Несмотря на существенные различия их транспортных и магнитных свойств в области низких температур, при комнатной температуре их поведение совершенно аналогично в полупроводниковом состоянии вблизи перехода, в области коллапса решетки и в широком диапазоне давлений в состоянии с промежуточной валентностью. Результаты сравнения приведены на рис. 4. Вместо объема на рис. 4*в* символами обозначены валентности, вычисленные как  $2 + (V_2 - V)/(V_2 - V_3)$  из данных рис. 3 для TmTe и результатов  $V(P)$  [17] для SmTe. Значительная систематическая ошибка, возрастающая по мере роста валентности, связана с определенным произволом в проведении линии  $V_3$  (рис. 3), возникающим из-за отсутствия в литературе достаточно точных данных по объемному модулю и его производной для трехвалентных халькогенидов РЗМ. Единственным существенным различием между TmTe и SmTe на рис. 4 является большая растянутость области коллапса решетки в SmTe. Валентность, определяемая из величины объема (за вычетом 2), фактически соответствует некоторой усредненной доле электрона, ушедшей с  $4f$ -оболочки РЗ-иона, и тем самым вызвавшей соответствующее уменьшение усредненного значения его ионного радиуса. Обычно предполагается, что, уходя с  $4f$ -уровня, электрон попадает в зону проводимости, однако поведение термоэдс в области коллапса решетки противоречит этому предположению. Термоэдс является характеристикой, чувствительной к особенностям электронного спектра вблизи уровня Ферми;  $S \sim d(\ln(N(\epsilon)))/d\epsilon$  при  $\epsilon = E_F$ , где  $N(\epsilon)$  — плотность состояний, а  $E_F$  — уровень Ферми (см. ур. (5.8) в [38]). Если бы электроны, уходящие с  $4f$ -уровней РЗ-ионов, попадали в зону проводимости, то наиболее сильным изменениям объема при коллапсе решетки соответствовали бы наиболее значительные изменения термоэдс. В эксперименте

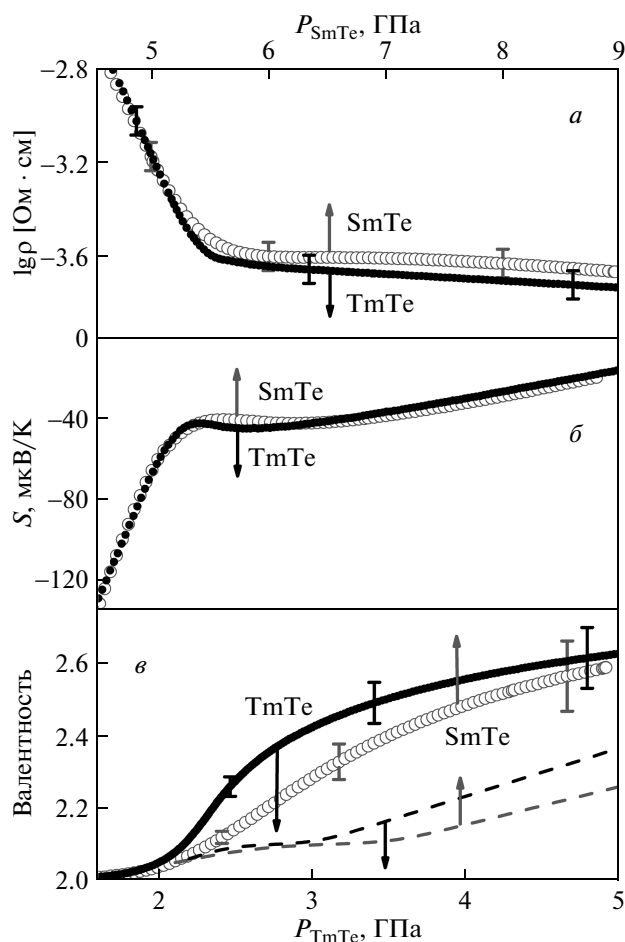


Рис. 4. Удельное электросопротивление (*а*), термоэдс (*б*) и валентность (*в*) TmTe и SmTe под давлением. Темные символы и нижняя шкала давлений соответствуют данным для TmTe настоящей работы, светлые символы и верхняя шкала давлений — результаты для SmTe из работы [17]. На графике валентностей (*в*) символами обозначены результаты, полученные из барических зависимостей объема, штриховые линии соответствуют оценке валентности из барических зависимостей термоэдс

наблюдается противоположная картина. Как в халькогенидах самария [16, 17], так и в TmTe в области наиболее значительного изменения объема при коллапсе решетки термоэдс практически постоянна. Наблюдаемая в эксперименте взаимосвязь термоэдс и сжимаемости хорошо согласуется с представлением об экситонном механизме валентного перехода в халькогенидах РЗМ [12–14]. Согласно этой модели, при коллапсе решетки происходит переход электронов из локализованных состояний на  $4f$ -уровнях РЗ-ионов на локализованные экситонные состояния,

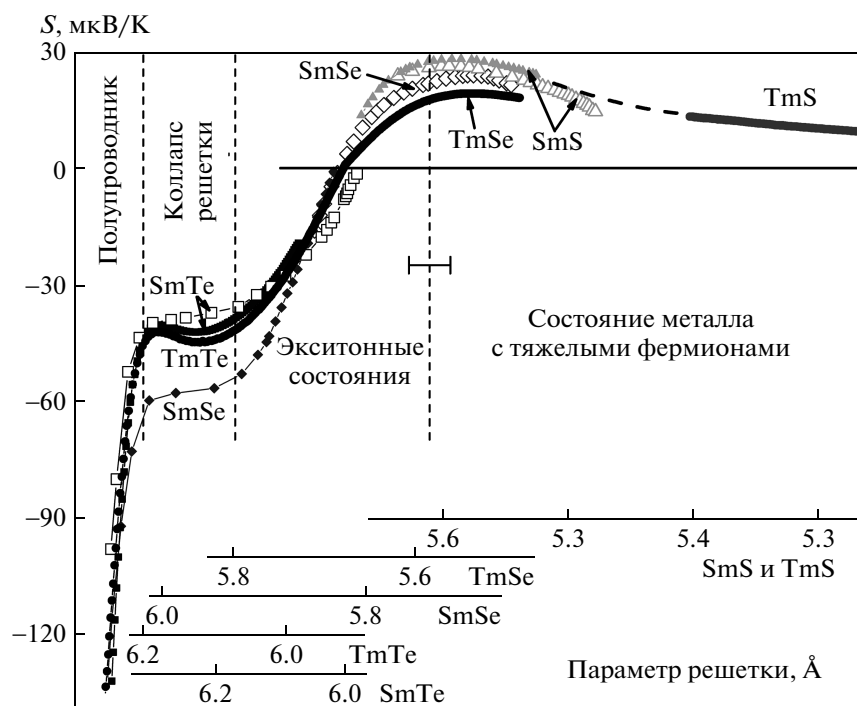
которые при дальнейшем увеличении давления постепенно делокализуются в зону проводимости. На завершающей стадии перехода образуется обычное состояние металла с тяжелыми фермионами. Более подробное описание всех этапов валентного перехода в рамках экситонной модели дано в работе [17] на примере SmTe. Штриховыми линиями на рис. 4 обозначены валентности, оцененные из барических зависимостей термоэдс TmTe и SmTe, которые (за вычетом 2) соответствуют заполнению зоны проводимости. При этой оценке предполагалось, что 1) величина термоэдс определяется только логарифмической производной от пика плотности состояний, соответствующего  $4f$ -уровню, 2) движение уровня Ферми относительно пика линейно по давлению, 3) в области плато термоэдс заполнения зоны проводимости не происходит и валентность остается такой же, как и до коллапса решетки, 4) точке прохода термоэдс через нуль соответствует валентность 2.5, так как уровень Ферми в этой точке находится на максимуме пика плотности состояний.

Форма пика  $N(\epsilon)$  получается интегрированием избыточной (по отношению к трехвалентному аналогу LaS) термоэдс TmTe или SmTe вниз по давлению от экстраполированной точки ее пересечения с термоэдс LaS (условие (2)). Нормировка на площадь пика берется из условия (4). В области коллапса решетки условие (2) может не выполняться и следует воспользоваться условием (3).

Разность между валентностями, определенными из барических зависимостей объема и термоэдс соответствует локализованным экситонным состояниям. Значительное различие валентностей, определенных по параметру решетки и по магнитным свойствам, наблюдалось в соединении  $\text{TmSe}_{0.32}\text{Te}_{0.68}$  [39]. Взаимосвязь транспортных свойств и сжимаемости, а также характерная величина удельного сопротивления ( $\sim 400$  мкОм·см) в области коллапса решетки [39] также прекрасно согласуются с результатами настоящей работы. Еще одним вероятным подтверждением экситонной природы ПВ является свежая работа [22], в которой методом рентгеновской спектроскопии высокого разрешения (PFY-XAS) была обнаружена трехкомпонентная структура спектров халькогенидов самария и иттербия в состоянии ПВ. Область существования дополнительной компоненты спектра в работе [22] на качественном уровне согласуется с предполагаемой областью стабильности экситонного состояния в настоящей работе. Возможно, что результаты работы [22] кроме авторского объяснения допускают также и альтернативную интерпретацию в рамках

экситонных моделей.

Сравнение свойств TmTe и SmTe как функций давления на рис. 4 показывает общую взаимосвязь между электронно-транспортными свойствами и сжимаемостью в окрестности валентного перехода. Для демонстрации общего характера поведения термоэдс при сжатии во всех халькогенидах тулия и самария удобнее сравнивать термоэдс как функцию параметра кристаллической решетки, так как в этом случае различия сжимаемости и резкости коллапса решетки не влияют на форму графиков. Результаты пересчета термоэдс как функции параметра решетки приведены на рис. 5. Налицо универсальное поведение термоэдс всех шести соединений вплоть до количественного совпадения. Ввиду упомянутой выше интерпретации термоэдс в терминах производной плотности состояний на уровне Ферми наблюдаемое поведение термоэдс при сжатии решетки легко объяснимо. Оно соответствует прохождению уровня Ферми через пик плотности состояний. Ввиду того, что тонкие особенности электронного спектра масштабом несколько милливольт при комнатной температуре неразличимы, сложное поведение термоэдс можно описать следующим образом. При малых давлениях наблюдаются большие отрицательные значения термоэдс, соответствующие полупроводнику с электронным типом проводимости. Абсолютная величина термоэдс в этой области быстро убывает с ростом давления по мере уменьшения ширины щели. После закрывания щели, но до начала коллапса решетки уровень Ферми находится выше пика плотности состояний на его скате, производная плотности состояний по энергии на уровне Ферми большая и отрицательная (и термоэдс, соответственно тоже). При коллапсе решетки электроны переходят из локализованных  $f$ -состояний в локализованные экситонные состояния, заполнение зоны проводимости меняется слабо, уровень Ферми остается на правом скате пика плотности состояний (область плато термоэдс). При дальнейшем сжатии начинается делокализация электронов из экситонных состояний в зону проводимости. Уровень Ферми при этом движется в направлении максимума пика плотности состояний. Нулевая термоэдс соответствует прохождению уровня Ферми через максимум плотности состояний (производная плотности состояний по энергии в этой точке равна нулю), половина электронов из пика плотности состояний при этом уже перешли в зону проводимости, другая половина еще локализована на экситонах. Пологий максимум термоэдс соответствует максимуму логарифмической производной плотности состояний, когда уро-



**Рис. 5.** Универсальное поведение термоэдс халькогенидов самария и тулия в области валентного перехода: TmS, TmSe, TmTe — результаты настоящей работы (рис. 2), пересчитанные из параметров решетки образцов при нулевом давлении и зависимостей  $V(P)$  (рис. 3); SmSe, SmTe — результаты работ [16, 17, 40, 41], пересчитанные по тензометрическим данным работ [16, 17]; SmS — данные работы [41], пересчитанные с помощью рентгеновских данных [42]. Темными символами обозначены данные, полученным при гидростатическом давлении, светлые символы соответствуют результатам измерений термоэдс в твердой передающей давлении среде

вень Ферми находится на левом скате пика. Почти все электроны при этом уже ушли из экситонных состояний, и было бы логичным провести где-то в этой области размытую верхнюю границу существования «экситонного состояния». При дальнейшем сжатии уровень Ферми переходит на левое крыло пика плотности состояний, термоэдс при этом медленно уменьшается, но даже при максимальном сжатии (TmS) уровень Ферми еще «привязан» к пику плотности состояний, так как величина термоэдс TmS значительно больше, чем термоэдс LaS (примерно +3 мкВ/К [41]) и значительно сильнее меняется под давлением. Положение границы между экситонным состоянием и состоянием металла с тяжелыми фермионами на рис. 5 оценивалось различными способами. Согласно работе [12] эта граница соответствует закрытию узкой щели в электронном спектре, которое обнаруживается по изменению низкотемпературной зависимости электросопротивления при давлении около 2 ГПа в SmS [43, 44] и в районе 9–11 ГПа в SmSe [44]. В работах [43, 44] это было интерпретировано как пе-

реход SmS и SmSe (а также TmSe при  $P = 3.2$  ГПа) в трехвалентное состояние. В качестве критерия исчезновения экситонного состояния рассматривалось также окончание аномального поведения объемного модуля TmSe в районе 3 ГПа (рис. 3а). Кроме того, проводилась экстраполяция «валентностей» SmTe и TmTe рис. 4в в область высоких давлений (при условии отсутствия структурного фазового перехода) и аналогичное построение для SmSe на основании данных [16, 40, 41] по сжимаемости и термоэдс. Оказалось, что все упомянутые выше критерии дают приблизительно одинаковое положение этой границы, хотя последний способ имеет значительную неопределенность из-за большой ошибки в определении валентности из данных  $V(P)$ . Положение границы между экситонным состоянием и состоянием металла с тяжелыми фермионами на рис. 5 соответствует  $a = 5.583 \text{ \AA}$  ( $P = 3$  ГПа) для TmSe, а обозначенная ошибка соответствует параметрам решетки SmS при 2 ГПа (слева) и SmSe при 9 ГПа (справа).



## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что халькогениды редкоземельных металлов при сжатии демонстрируют универсальную взаимосвязь между поведением электронно-транспортных характеристик и объема. Эта универсальность отчетливо видна и в полупроводниковом состоянии при малых давлениях, и в состоянии металла с тяжелыми фермионами при высоких давлениях, и в состоянии с промежуточной валентностью, которое, по-видимому, имеет экситонную природу.

Авторы выражают благодарность А. В. Голубкову и И. А. Смирнову за предоставленные кристаллы, а также С. М. Стишову за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-22-00093).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, and R. G. Maines, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 368 (1970).
2. A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, and R. G. Maines, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1430 (1970).
3. E. Bucher, V. Narayanamurti, and A. Jayaraman, *J. Appl. Phys.* **42**, 1741 (1971).
4. A. K. Singh, A. Jayaraman, and A. Chatterjee, *Sol. St. Comm.* **9**, 1459 (1971).
5. A. Chatterjee, A. K. Singh, A. Jayaraman, and E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1571 (1971).
6. A. Chatterjee, A. K. Singh, and A. Jayaraman, *Phys. Rev. B* **6**, 2285 (1972).
7. Д. И. Хомский, *УФН* **129**, 443 (1979).
8. A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1993).
9. P. Wachter, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. N. Lander, and G. R. Choppin, Elsevier Science (1994), **19**, Ch. 132, 177.
10. P. Coleman, in: *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, ed. by H. Kronmuller and S. Parkin, Wiley, New York (2007).
11. S. D. Mahanti, T. A. Kaplan, and M. Varma, *J. Appl. Phys.* **49**, 2084 (1978).
12. К. А. Кикоин, *ЖЭТФ* **85**, 1000 (1983).
13. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, *ЖЭТФ* **94**, 237 (1988).
14. К. А. Кикоин, *ЖЭТФ* **104**, 3810 (1993).
15. A. Jayaraman, P. D. Dernier, and L. D. Longinotti, *High Temp.-High Press.* **7**, 1 (1975).
16. О. В. Циок, В. А. Сидоров, В. В. Бредихин, Л. Г. Хвостанцев, А. В. Голубков, and И. А. Смирнов, *Sol. St. Comm.* **79**, 227 (1991).
17. О. Б. Циок, Л. Г. Хвостанцев, И. А. Смирнов, А. В. Голубков, *ЖЭТФ* **127**, 850 (2005).
18. E. Bucher, K. Andres, F. J. di Salvo, J. P. Maita, A. C. Gossard, A. S. Cooper, and G. W. Hull, Jr., *Phys. Rev. B* **11**, 500 (1975).
19. P. Link, A. Gukasov, J.-M. Mignot, T. Matsumura, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4779 (1998).
20. J. Derr, G. Knebel, G. Lapertot, B. Salce, M.-A. Measson, and J. Flouquet, *J. Phys.: Cond. Matt.* **18**, 2089 (2006).
21. I. Jarrige, J.-P. Rueff, S. R. Shieh, M. Taguchi, Y. Ohishi, T. Matsumura, C.-P. Wang, H. Ishii, N. Hiraoka, and Y. Q. Cai, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 127401 (2008).
22. I. Jarrige, H. Yamaoka, J.-P. Rueff, J.-F. Lin, M. Taguchi, N. Hiraoka, H. Ishii, K. D. Tsuei, K. Imura, T. Matsumura, A. Ochiai, H. S. Suzuki, and A. Kotani, *Phys. Rev. B* **87**, 115107 (2013).
23. Н. Н. Степанов, В. В. Щенников, Н. В. Морозова, В. В. Каминский, А. В. Голубков, *ФТТ* **56**, 903 (2014).
24. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereschagin, and A. P. Novikov, *High Temp. — High Press.* **9**, 637 (1977).
25. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Pressure Research* **24**, 371 (2004).
26. L. G. Khvostantsev, V. A. Sidorov, and O. B. Tsiok, in: *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressures and Temperatures*, ed. by M. H. Manghnani and T. Yagi, Geophysical Monograph 101, American Geophysical Union (1998), p. 89.
27. О. В. Циок, В. В. Бредихин, В. А. Сидоров, and Л. Г. Хвостанцев, *High Pressure Research* **10**, 523 (1992).
28. D. Debray, F. Sayetat, and D. L. Decker, *Phys. Rev. B* **35**, 6796 (1987).
29. E. Kaldis, E. Jilek, and H. Sychiger, *J. Less-Common Metals* **93**, 399 (1983).

30. H. R. Ott and F. Hulliger, *Z. Phys. B: Condens. Matt.* **49**, 323 (1983).
31. J. Tang, T. Kosaka, T. Matsumura, T. Matsumoto, N. Mori, and T. Suzuki, *Sol. St. Comm.* **100**, 571 (1996).
32. T. Matsumura, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mōri, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1138 (1997).
33. M. Ohashi, N. Takeshita, H. Mitamura, T. Matsumura, Y. Uwatoko, T. Suzuki, T. Goto, H. Ishimoto, and N. Mori, *Physica B* **281–282**, 264 (2000).
34. M. Ohashi, N. Takeshita, H. Mitamura, T. Matsumura, T. Suzuki, T. Goto, H. Ishimoto, and N. Mori, *Physica B* **259–261**, 326 (1999).
35. V. A. Sidorov and R. A. Sadykov, *J. Phys.: Condens. Matt.* **17**, S3005 (2005).
36. D. Jaccard, F. Haenssler, and J. Sierro, *Helvetica Physica Acta* **53**, 590 (1980).
37. D. Debray, A. Werner, D. L. Decker, M. Loewenhaupt, and E. Holland-Moritz, *Phys. Rev. B* **25**, 3841 (1982).
38. F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*, Plenum Press, New York (1976), p. 264.
39. H. Boppart and P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1759 (1984).
40. А. Г. Гаврилюк, В. А. Сидоров, И. А. Смирнов, Н. Н. Степанов, Л. Г. Хвостанцев, О. Б. Циок, А. Ф. Барабанов, А. В. Голубков, *ФТТ* **28**, 2135 (1986).
41. В. А. Сидоров, И. А. Смирнов, Н. Н. Степанов, Л. Г. Хвостанцев, О. Б. Циок, А. В. Голубков, *ФТТ* **28**, 3232 (1986).
42. T. Le Bihan, S. Darracq, S. Heathman, U. Benedict, K. Mattenberger, and O. Vogt, *J. Alloys Comp.* **226**, 143 (1995).
43. F. Lapierre, M. Ribault, F. Holtzberg, and J. Flouquet, *Sol. St. Comm.* **40**, 347 (1981).
44. F. Holtzberg and J. Wittig, *Sol. St. Comm.* **40**, 315 (1981).