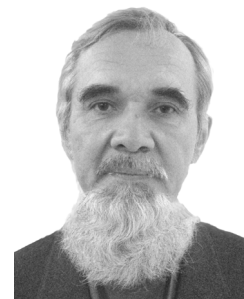


Морозова Н.В., Щенников В.В.



Морозова Н.В.

Институт физики металлов Уральского отделения
РАН, ул. С. Ковалевской, 18,
Екатеринбург, 620990, Россия



Щенников В.В.

**ТЕРМОЭДС РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ В ШИРОКОМ
ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ**

Представлены результаты исследований термоэлектрических свойств редкоземельных металлов при приложении высокого давления до 20 ГПа при комнатной температуре. Экспериментально подтверждено, что при высоком давлении поведение термоЭДС лантаноидов следует общей тенденции за счет электронного $s \rightarrow d$ переноса. Обнаружено, что поведение термоЭДС двухвалентного европия и иттербия при приложении давления отличается от общей закономерности. Обсуждается возможное влияние на поведение термоЭДС европия и иттербия изменения валентности, а также заполнения s -, p -, d -электронных состояний под давлением.

Ключевые слова: термоЭДС, высокое давление, редкоземельные металлы.

The results of investigations of thermoelectric properties of rare-earth metals under high pressure application up to 20 GPa at room temperature are reported. This study has experimentally confirmed that a high-pressure behavior of thermoelectric power of lanthanide metals follows a general trend due to the electron $s \rightarrow d$ transfer. A distinctive behavior of thermopower of divalent europium and ytterbium has been found under pressure application. Possible influence of valence change as well as the variation of the occupancy of s -, p -, d -electronic states under pressure on the behavior of the thermoelectric power of europium and ytterbium are discussed.

Key words: thermopower, high pressure, rare-earth metals.

Введение

Термоэлектрический эффект (эффект Зеебека, S) является очень эффективным инструментом для исследования модифицирования электронной структуры материалов при изменении температуры (T) [1, 2] или давления (P) [3]. Данные $S(P)$ позволяют изучать фазовые переходы, а также термоэлектрические свойства фаз высокого давления. Изучение $S(P)$ для группы редкоземельных металлов позволяет выявить вклад f - и d -состояний в электронные структуры вблизи уровня Ферми в широком диапазоне давлений.

Область применения редкоземельных металлов чрезвычайно широка – от катализаторов крекинга нефти и пигментов для стекла и керамики до миниатюрных ядерных батарей, сверхпроводников и миниатюрных магнитов, так что знание их электронных свойств в условиях приложения нагрузки является немаловажным для технологии.

К редкоземельным металлам относятся пятнадцать лантаноидов, а также иттрий и скандий. Под высоким давлением большинство редкоземельных металлов испытывают определенную последовательность фазовых превращений: ГПУ \rightarrow Sr -тип \rightarrow двойная ГПУ \rightarrow

ГЦК → искаженная ГЦК [4-6]. Эта тенденция выполняется для большинства редкоземельных металлов (*Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm* и *Lu*). Вместе с тем, некоторые из них (*Ce, Eu* и *Yb*) демонстрируют очень необычное поведение.

Цель данной работы – исследование термоЭДС ряда редкоземельных металлов под высоким давлением до 20 ГПа. Представлены результаты исследований термоэлектрических свойств типичных лантаноидов (*Gd, Tb, Dy*), которые следуют общепринятой последовательности структурных преобразований, а также лантана (*La*), европия (*Eu*) и иттербия (*Yb*), демонстрирующих специфическое поведение под давлением. У последних металлов также особые электронные конфигурации: у трехвалентного *La* пустая *f*-зона, а у двухвалентных *Eu* и *Yb*, соответственно, *4f* электронные оболочки наполовину заполнены и полностью заполнены.

Детали эксперимента

Эксперименты проводились на чистых образцах поликристаллических редкоземельных металлов. Чистота образцов была следующая: *Sc* (99.9 %), *Y* (99.9 %), *La* (99.9 %), *Ce* (99.84 %), *Pr* (99.81 %), *Nd* (99.65 %), *Sm* (99.77 %), *Eu* (99.89 %), *Gd* (99.91 %), *Tb* (99.79 %), *Dy* (99.85 %), *Ho* (99.90 %), *Er* (99.91 %), и *Yb* (99.85 %). Измерения проводились на дискообразных образцах ~ 200 мкм в диаметре и ~ 30 мкм в толщине, вырезанных из объемных слитков. Несколько образцов каждого элемента были измерены в одних и тех же условиях для проверки воспроизводимости данных [7].

Измерения $S(P)$ проводились с использованием автоматизированной установки с камерой высокого давления с синтетическими алмазными наковальнями [3]. Образец загружали в контейнер из литографического камня (мягкий минерал на основе $CaCO_3$), который использовался в качестве прокладки, и среды, передающей давление. Отношение толщины контейнера (h) к диаметру верхней части алмазной наковальни $d = 600$ мкм $h/d < 0.055$ обеспечивает создания квазигидростатического давления [3, 8, 9]. Автоматизированные измерения позволяют получить высокое качество данных изменения термоэлектрических свойств под давлением. Было получено согласие между значениями S при нормальном давлении [2] и измеренными на установке высокого давления при $P \approx 0$ ГПа. Подробности эксперимента при высоком давлении описаны в предыдущих работах [3, 7-9].

Результаты

Ряд полученных данных показан на рис. 1. Таблицы 1 и 2 суммируют структурные и термоэлектрические данные исследованных редкоземельных металлов.

При нормальном давлении гадолиний, тербий и диспрозий кристаллизуются в ГПУ структуре. Они показывают стандартную последовательность фазовых переходов: ГПУ → *Sm*-тип → двойная ГПУ (табл. 1). Для гадолиния фазовые переходы происходят при 1 – 3.5 и 6.5 – 10 ГПа, соответственно [4, 10-16] (табл. 1). Для тербия те же фазовые переходы происходят при более высоких давлениях 3 – 5 и 12 – 16 ГПа [4, 10-12, 17, 18] (табл. 1). А в диспрозии давления аналогичных переходов смещены к более высоким величинам, соответственно 5 – 7.5 и 15 – 19 ГПа [4, 10, 12, 19-21] (табл. 1). При комнатной температуре в *Gd* также происходит ферромагнитный переход около 3.5 – 5 ГПа [12, 22]. Как известно, величины термоЭДС при комнатных условиях примерно ~ $-(0.7 \div 2)$ мкВ/К, ~ $-(0.9 \div 1.4)$ мкВ/К и ~ $-(0.55 \div 2)$ мкВ/К для *Gd*, *Tb* и *Dy*, соответственно [2, 41] (табл. 2). Эти значения хорошо согласуются с нашими

экспериментальными данными (рис. 1, 2). Особенности, обнаруженные на зависимости термоЭДС от давления, были отнесены к указанным выше структурным переходам. В гадолинии, тербии и диспрозии эффект Зеебека при сжатии демонстрирует однотипное поведение: монотонный рост от небольших отрицательных значений $-(1 \div 2)$ мкВ/К до величин $\sim +(8 - 10)$ мкВ/К выше ~ 5 ГПа (рис. 1, 2).

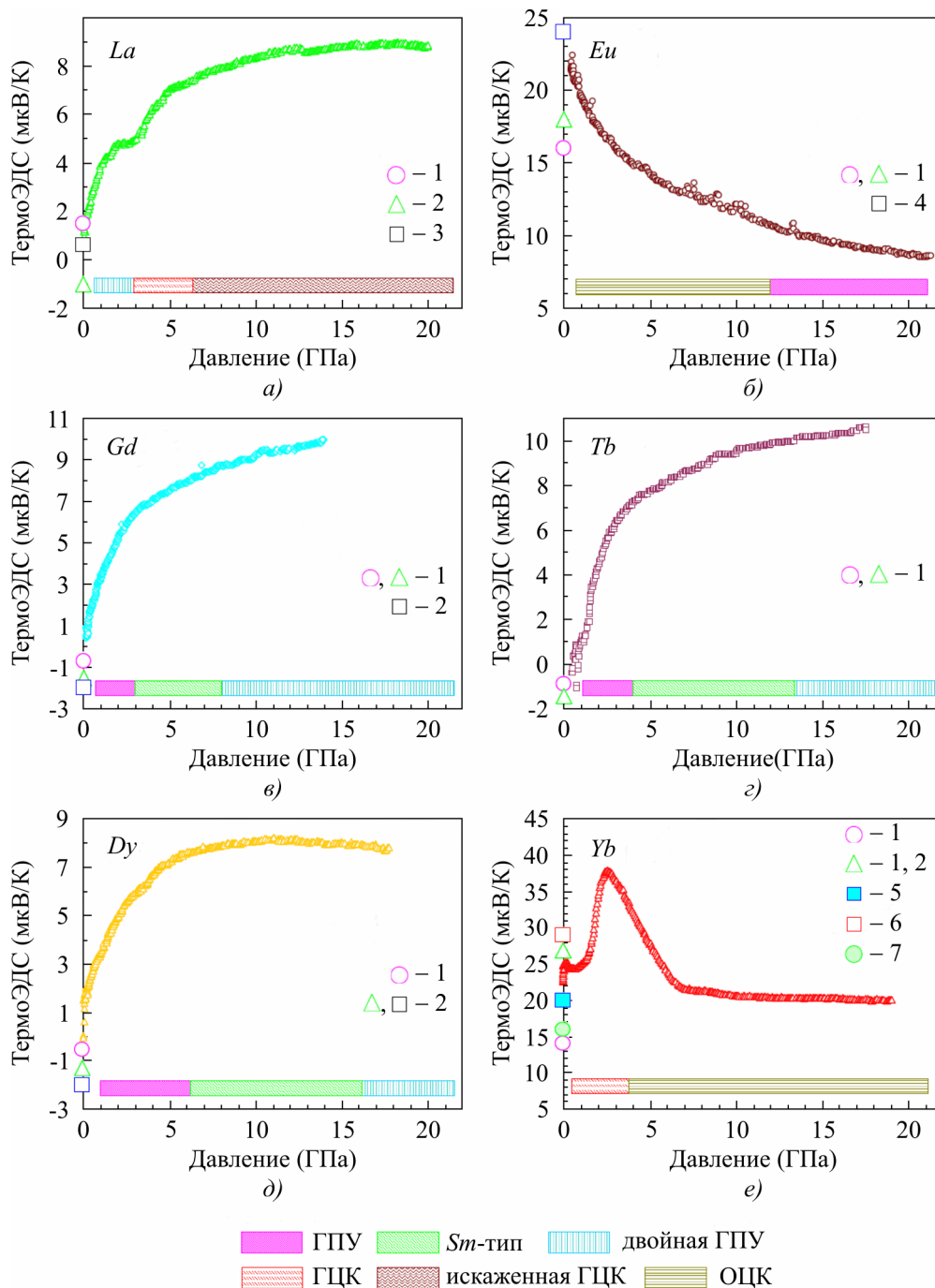


Рис. 1. Зависимости термоЭДС от давления для выбранных лантаноидов: (а) лантан, (б) европий, (в) гадолиний, (г) тербий, (д) диспрозий и (е) иттербий. Заштрихованными прямоугольниками схематически показаны области устойчивости различных фаз, приведенных в таблице 1. Точки 1 – 7 при атмосферном давлении – данные, взятые из литературы: 1 – [2], 2 – [41], 3 – [42], 4 – [43], 5 – [39], 6 – [44], и 7 – [40]. Данные для Gd, Tb и Dy взяты из источника [7].

Таблица 1

Структурные и термоэлектрические свойства выбранных редкоземельных металлов в диапазоне давлений ниже 20 ГПа

Элемент	Z	Электронная конфигурация	Структура при атмосферном давлении	Давления фазовых переходов (ГПа) из литературы [4, 10-40]:					
				Sm-тип	Двойная ГПУ	ГЦК	Искаженная ГЦК	ГПУ	ОЦК
La	57	$4f^0(5d6s)^3$	Двойная ГПУ	–	–	2 – 3	5.3 – 7	–	–
Eu	63	$4f^7(5d6s)^2$	ОЦК	–	–	–	–	12 – 14	–
Gd	64	$4f^7(5d6s)^3$	ГПУ	1 – 3.5	6.5 – 10	–	–	–	–
Tb	65	$4f^9(5d6s)^3$	ГПУ	3 – 5	12 – 16	–	–	–	–
Dy	66	$4f^{10}(5d6s)^3$	ГПУ	5 – 7.5	15 – 19	–	–	–	–
Yb	70	$4f^{14}(5d6s)^2$	ГЦК	–	–	–	–	–	3.5 – 4.5

Европий – двухвалентный металл, имеющий $4f^7(5d6s)^2$ электронную конфигурацию; при комнатных условиях он имеет ОЦК решетку (пространственная группа $Im\bar{3}m$). Eu переходит в ГПУ фазу при давлении 12 – 14.5 ГПа при комнатной температуре [4, 10, 27-32]. В предыдущих исследованиях было показано, что Eu переходит из ГПУ структуры в новую фазу Eu-III при 18 ГПа [4, 10, 30, 32]. Однако в последних исследованиях методом рентгеновской дифракции показано, что выше 18 ГПа происходит вялый «переход» в смесь фаз ГПУ и моноклинной с пространственной группой $C2/c$ [29]. В работах [28, 30] показано, что эта фаза Eu-III состоит из ГПУ-Eu, а также ромбоэдрической фазы (возможно, гидрид EuH_x), атомный объем которой свидетельствует о том, что это примесь [28, 30]. При атмосферном давлении значения термоЭДС Eu находятся в диапазоне $S \sim (+17, +23)$ мкВ/К (рис. 1 (б) и 2), что близко к ранее полученным значениям [2, 43]. Эффект Зеебека уменьшается с давлением и достигает $S \sim +(8 \div 9)$ мкВ/К около 22 ГПа (рис. 1 (б) и 2). Зависимость термоЭДС от давления для этого элемента (рис. 1 (б)) полностью противоположна аналогичным зависимостям для большинства лантаноидов [7].

Электронная конфигурация лантана – $4f^0(5d6s)^3$, который при комнатных условиях кристаллизуется в двойной ГПУ структуре (пространственная группа $P6_3/mmc$). La испытывает последовательность фазовых превращений: двойная ГПУ \rightarrow ГЦК \rightarrow искаженная ГЦК, соответственно, при 2 – 3 ГПа и 5.3 – 7 ГПа [4, 10, 23-26]. Значения термоЭДС при атмосферном давлении, определенные в наших экспериментах $S \cong (-1 \div +1.7)$ мкВ/К (рис. 1 (а) и 2), хорошо согласуются с литературными данными [2, 41, 42]. Поведение термоЭДС под давлением для La напоминает поведение большинства лантаноидов [7], Sc и Y [45]. Но на зависимости $S(P)$ для La можно увидеть выраженный излом вблизи 3 ГПа, вероятно, связанный с фазовым переходом двойная ГПУ \rightarrow ГЦК [4, 10, 23-26]. Плавный изгиб на кривой термоЭДС вблизи 5.5 – 6 ГПа (рис. 1 (а)) может быть связан со структурным переходом в искаженную ГЦК фазу [4, 10, 23-26].

Таблица 2

Термоэлектрические свойства выбранных редкоземельных металлов
в диапазоне давлений ниже 20 ГПа

Элемент	ТермоЭДС (мкВ/К)	
	При атмосферном давлении	При 16 – 20 ГПа
<i>La</i>	+1.5 ^a , -1 ^b , +0.6 ^e	+8.9
<i>Eu</i>	+16 ^a , +18 ^a , +24 ^c	+8.5
<i>Gd</i>	-0.7 ^a , -1.5 ^a , -2 ^b	+(9.5 ÷ 10)
<i>Tb</i>	-0.9 ^a , -1.4 ^a , -1.2 ^b	+(10 ÷ 10.5)
<i>Dy</i>	-0.55 ^a , -1.3 ^b , -2 ^b	+8
<i>Yb</i>	+14 ^a , +27 ^{a, b} , +20 ^d , +29 ^e , +16 ^{жс}	+20

^a – [2], ^b – [41], ^e – [42], ^c – [43], ^d – [39], ^e – [44], ^{жс} – [40]

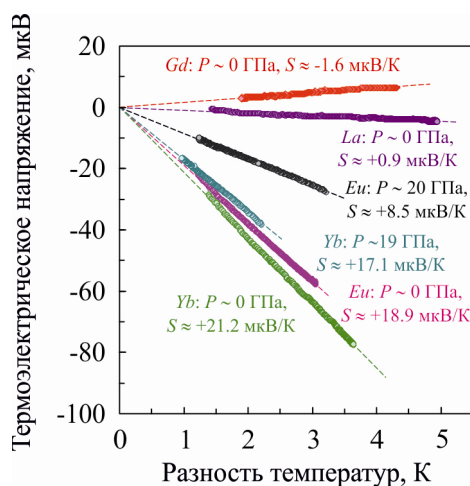


Рис. 2. Примеры зависимостей термоэлектрического сигнала U от прикладываемой разности температур ΔT между краями образца. Значения термоЭДС S соответствуют линейному коэффициенту между термоэлектрическим напряжением (U) и разностью температур (ΔT): $S = -U/\Delta T$.

Иттербий – двухвалентный полуметалл, имеющий $4f^{14}(5d6s)^2$ электронную конфигурацию. *Yb* имеет ГЦК решетку (β -фаза) пространственной группы $Fm\bar{3}m$ при комнатной и повышенной температурах [10, 46-47]. С приложением давления он испытывает ГЦК \rightarrow ОЦК фазовый переход при 3.5 – 4.5 ГПа [4, 10, 33-40]. Около 2 ГПа *Yb* демонстрирует электронный переход полуметалл-полупроводник [39, 48-52]. Большой пик на кривой термоЭДС вблизи 2.6 ГПа (рис. 1 (e)), вероятно, связан с этим электронным переходом [39, 48-52]. Считается, что *Yb* металлизуется под давлением при переходе в ОЦК решетку [10, 35, 36]. Значения термоЭДС при нормальных условиях составляли $S \sim +(20 \div 25)$ мкВ/К (рис. 1 (e) и 2), что близко к ранее опубликованным значениям [2, 39-41, 44].

Обсуждение

В предыдущем исследовании [7] наблюдалось общее поведение термоЭДС под давлением лантаноидов, которые испытывают общепринятую последовательность структурных преобразований [4]. Для *Sc*, *Y* и *La*, а также для большинства лантаноидов [7] приложение давления приводит к повышению эффекта Зеебека до относительно высоких положительных значений $S \sim 10$ мкВ/К при $\sim 3 - 10$ ГПа (не показано на рис. 1). Двухвалентные элементы *Eu* и *Yb* не следуют обычно наблюдаемой последовательности структурных преобразований для лантанидов и также показывают изменение термоэлектрических свойств под давлением, отличное от вышеупомянутой тенденции (рис. 1). Оба металла имеют гораздо более высокие начальные значения $S \sim +25$ мкВ/К, которые сильно уменьшаются под давлением в ОЦК кристаллической структуре (для *Yb* выше ~ 3 ГПа).

Под высоким давлением заселенность *s*-электронов в целом уменьшается, а *d*-электронов увеличивается за счет $s \rightarrow d$ электронного переноса [4-6]. Для описания поведения термоЭДС должно быть использовано выражение, которое учитывает вклады *s*- и *d*-зон [53]

$$S_d^s = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|} \left(\frac{3}{2\varepsilon} - \frac{1}{N_d(\varepsilon)} \frac{dN_d(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (1)$$

где S_d^s – диффузионная термоЭДС, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, e – заряд электрона, ε – энергия электронов, N_d – плотность состояний в *d*-зоне и ε_F – энергия Ферми. В связи с высокой концентрацией носителей зарядов в металлах, первое слагаемое в уравнении (1) обычно дает вклад в значение термоЭДС порядка ~ 1 мкВ/К. Таким образом, более высокие (положительные) значения термоЭДС не могут быть объяснены первым членом, а скорее всего они могут быть связаны со вторым членом в выражении (1). Схожее поведение термоэлектрических свойств *Gd*, *Tb*, *Dy* и *La* при сжатии действительно может возникать из-за усиления рассеяния *s*-электронов носителями *d*-зоны (второй член в уравнении (1)). Большинство лантаноидов (за исключением *Sc*, *Eu* и *Yb*) демонстрируют поведение термоЭДС под давлением, аналогичное *La* [7]. Вклад *f*-зоны в значения S кажется не очень существенным в виду сходства зависимостей $S(P)$ для ряда редкоземельных металлов [53]. Второе слагаемое в уравнении (1) дает положительный вклад в S для почти пустой *d*-зоны [53], что хорошо согласуется с нашими экспериментами (рис. 1, 2).

Аномальное поведение термоЭДС *Eu* и *Yb* под давлением может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, может быть частичная делокализация *f*-электронов и соответствующее увеличение валентности от 2 до 3. Второй причиной может быть изменение заполнения *s*-, *p*- и *d*-электронных зон, и, в частности, заполнение почти пустых *d*-зон. Полагают, что своеобразные электронные свойства *Yb* под давлением определяются частичной делокализацией *f*-электронов [4-6, 14]. При более высоких давлениях узкие *f*-зоны перекрываются и их межатомные взаимодействия увеличиваются, что в итоге приводит к *f*-делокализации [14]. Фазовый переход в *Yb* из ГЦК в ОЦК происходит предположительно, когда $4f$ электроны начинают делокализоваться, меняя валентность *Yb* с $2+$ до $3+$ [39].

Экспериментальное исследование спектроскопии края рентгеновского поглощения (XANES) L_3 европия под давлением до 34 ГПа [54], исследования ^{151}Eu мессбауэровской спектроскопии до 14 ГПа при 44 К [55] и синхротронный мессбауэровский эксперимент при нормальной температуре [56] показали, что валентность *Eu* резко возрастает под давлением, достигая значения ~ 2.5 при 10 – 12 ГПа. Последние XANES эксперименты, магнитный

круговой дихроизм рентгеновских лучей и эксперименты синхротронной мессбауэровской спектроскопии показали, что металл *Eu* остается почти двухвалентным до самого высокого давления (87 ГПа) с сохранением магнитного порядка, по крайней мере, до 50 ГПа [57]. Анализ, основанный на расчетах из первых принципов, показывает, что возникающие под давлением изменения в спектрах XANES при 10 – 20 ГПа, которые ранее были интерпретированы как заметное изменение валентности *Eu*, происходят из-за значительных изменений в электронной и кристаллической структурах при фазовом переходе ОЦК → ГПУ. Однако это увеличение может исходить от вызванных давлением изменений в свойствах *s*-, *p*- и *d*-электронов, а не быть связанным с существенным изменением в электронной заселенности *4f*-уровня. Таким образом, вероятно, металл *Eu* остается двухвалентным или почти двухвалентным до 87 ГПа [57]. Используя второй подход изменения заселенности *s*-, *p*-, *d*-электронных состояний, можно объяснить сильное уменьшение *S* в *Eu* при росте давления значительным увеличением плотности *s*-электронных состояний (и, следовательно, концентрации электронов) или заполнением пустой *d*-зоны; при определенной заселенности *d*-зоны второй член в уравнении (1) действительно уменьшается [53].

Заключение

Измерения термоЭДС редкоземельных металлов в широком диапазоне давлений показали сходство поведения *S(P)* для большинства элементов ряда (за исключением *Ce*, *Eu* и *Yb*), соответствующее сходству последовательности структурных превращений в этих металлах под давлением. Для двухвалентных *Yb* и *Eu* обратная зависимость *S* (уменьшение) от давления в ОЦК фазе по сравнению с остальными редкоземельными металлами может быть связана с несколькими причинами – частичной делокализацией *f*-состояний (скорее всего это происходит в *Yb*) [4-6, 14, 39] и изменением заселенности *s*-, *p*-, *d*-электронных зон [57]. Второе слагаемое в уравнении (1) действительно имеет резкий максимум при определенном положении уровня Ферми [53], что может привести к снижению *S* с повышением давления. Второй подход позволяет также объяснить высокие значения $S \sim +25$ мкВ/К для *Yb* и *Eu* по сравнению с остальными редкоземельными металлами.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН (проект № 01.2.006 13394), УрО РАН в рамках программы "Вещество при высоких плотностях энергии" Президиума РАН (проект 12-П-2-1004), Министерства образования и науки России (контракт 14.518.11.7020) и программы ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН (проект №13-2-032-ЯЦ).

Литература

1. M.V. Vedernikov, The Thermoelectric Powers of Transition Metals at High Temperature, *Advances in Physics* 18 (74), 337 – 370 (1969).
2. I.V. Vedernikov, A.T. Burkov, V.G. Dvinitkin, and N.I. Moreva, The Thermoelectric Power, Electrical Resistivity and Hall Constant of Rare Earth Temperature Range 80 – 1000 K, *Journal of the Less-Common Metals* 52, 221 – 245 (1977).
3. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, and A.Y. Manakov, Measurement of Seebeck Effect (Thermoelectric Power) at High Pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 71(8), 1168 – 1174 (2010).

4. W.B. Holzapfel, Physics of Solids under Strong Compression, *Rep. Prog. Phys.* 59, 29-90 (1996).
5. B. Johansson, A. Rosengren, Generalized Phase Diagram for the Rare-Earth Elements: Calculations and Correlations of Bulk Properties, *Phys. Rev. B* 11 (3), 2836 – 2857 (1975).
6. J.C. Duthie, D.G. Pettifor, Correlation between *d*-Band Occupancy and Crystal Structure in the Rare Earths *Phys. Rev. Lett.* 38 (10), 564 – 567 (1977).
7. V.V. Shchennikov, N.V. Morozova, and S.V. Ovsyannikov, Similar Behavior of Thermoelectric Properties of Lanthanides under Strong Compression up to 20 GPa, *J. Appl. Phys.* 111, 112624 (2012).
8. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A. Misiuk, and I.A. Komarovskiy, Electronic Properties and Phase Transitions in *Si*, *ZnSe*, and *GaAs* under Pressure Cycling up to 20 – 30 GPa in a High-Pressure Cell, *Physica Status Solidi B* 246 (3), 604 – 611 (2009).
9. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics, *Chem. Mater.* 22, 635 – 647 (2010).
10. E.Yu. Tonkov, E.G. Ponyatovsky, *Phase Transformations of Elements under High Pressure* (Washington, CRC Press, 2004), 377 p.
11. M. Mito, K. Matsumoto, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, T. Tajiri, T. Iwamoto, T. Kawae, M. Tokita, and K. Takeda, Volume Shrinkage Dependence of Ferromagnetic Moment in Lanthanide Ferromagnets Gadolinium, Terbium, Dysprosium, and Holmium, *J. Phys. Chem. Solids* 70, 1290 – 1296 (2009).
12. D.B. McWhan, A.L. Stevens, Effect of Pressure on the Magnetic Properties and Crystal Structure of *Gd*, *Tb*, *Dy*, and *Ho*, *Phys. Rev.* 139, A682 – A689 (1965).
13. A. Nakaue, Studies in the Pressure-Temperature Phase Diagram of *Nd*, *Sm*, *Gd* and *Dy*, *J. Less-Common Met.* 60, 47 – 58 (1978).
14. H. Olijnyk, Lattice Vibrations and Electronic Transitions in the Rare-Earth Metals: Yttrium, Gadolinium and Lutetium *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 43 – 52 (2005).
15. J. Akella, G.S. Smith, and A.P. Jephcoat, High-Pressure Phase Transition Studies in Gadolinium to 106 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 49, 573 – 576 (1988).
16. W.A. Grosshans, W.B. Holzapfel, Atomic Volumes of Rare-Earth Metals under Pressures to 40 GPa and above, *Phys. Rev. B* 45 (10), 5171 – 5178 (1992).
17. N.C. Cunningham, W. Qiu, K.M. Hope, H.-P. Liermann, and Y.K. Vohra, Symmetry Lowering under High Pressure: Structural Evidence for *f*-Shell Delocalization in Heavy Rare Earth Metal Terbium, *Phys. Rev. B* 76, 212101 (2007).
18. J.S. Olsen, S. Steenstrup, and L. Gerward, High Pressure Phases of Terbium: Possibility of a *thcp* Phase, *Phys. Lett. A* 109, 235 – 237 (1985).
19. J.C. Jamieson, X-ray Diffraction Studies on Dysprosium at High Pressures, *Science* 145, 572 – 574 (1964).
20. Y.R. Shen, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, and M.F. Nicol, High-Pressure Structural Studies of Dysprosium using Angle-Dispersive X-ray Diffraction, *Phys. Rev. B* 75, 064109 (2007).
21. J.R. Patterson, C.K. Saw, and J. Akella, Static High-Pressure Structural Studies on *Dy* to 119 GPa, *J. Appl. Phys.* 95, 5443 – 5446 (2004).
22. N. Tateiwa, A. Nakagawa, T. Iwamoto, T. Kawae, M. Hidaka, K. Takeda, and M. Mito, Electrical Resistance Measurement on a Ferromagnetic Element Gadolinium under High Pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* 272 – 276, 34 – 35 (2004).
23. F. Porsch, W.B. Holzapfel, Novel Reentrant High Pressure Phase Transition in Lanthanum, *Phys. Rev. Lett.* 70 (26), 4087 – 4089 (1993).

24. H. Bohn, A. Eichler, Specific Heat of *d*-hcp and fcc Lanthanum under High Pressure, *Z. Phys. B – Condensed Matter* 83, 105 – 111 (1991).
25. G.Y. Gao, Y.L. Niu, T. Cui, L.J. Zhang, Y. Li, Y. Xie, Z. He, Y.M. Ma, and G.T. Zou, Superconductivity and Lattice Instability in Face-Centered Cubic Lanthanum under High Pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 425234 (2007).
26. V.A. Goncharova, G. G. Il'ina, Anomalies in the Elastic Properties of Polycrystalline Lanthanum at Phase Transitions under Pressure, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 86, 1708 – 1714 (1984).
27. R.J. Husband, I. Loa, G.W. Stinton, S.R. Evans, G.J. Ackland, and M.I. McMahon, Europium-IV: An Incommensurately Modulated Crystal Structure in the Lanthanides, *Phys. Rev. Lett.* 109, 095503 (2012).
28. R.J. Husband, I. Loa, G.W. Stinton, S.R. Evans, G.J. Ackland, and M.I. McMahon, The Structure of Eu-III, *J. Phys.: Conf. Ser.* 377, 012030 (2012).
29. W. Bi, Y. Meng, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, W.W. Tipton, R.G. Hennig, Y. Zhang, C. Chen, and J.S. Schilling, Pressure-Induced Structural Transitions in Europium to 92 GPa, *Phys. Rev. B* 83, 104 – 106 (2011).
30. R.J. Husband, I. Loa, G.W. Stinton, G.J. Ackland, and M.I. McMahon, Phase Transitions in Europium at High Pressures, *High Pressure Research* 33 (1), 158 – 164 (2013).
31. W.A. Grosshans, W.B. Holzapfel, X-ray Studies on Europium and Ytterbium up to 40 GPa, *J. Magn. Magn. Mater.* 47&48, 295 – 296 (1985).
32. K. Takemura, K. Syassen, Pressure-Volume Relations and Polymorphism of Europium and Ytterbium to 30 GPa, *J. Phys. F: Met. Phys.* 15, 543 – 559 (1985).
33. W.H. Gust, E.B. Royce, New Electronic Interactions in Rare-Earth Metals at High Pressure, *Phys. Rev. B* 8 (8), 3595 (1973).
34. B.I. Min, H.J.F. Jansen, T. Oguchi, and A.J. Freeman, Electronic and Structural Properties of Rare Earth Metals at Normal and High Pressures: *Eu* and *Yb*, *J. Magn. Magn. Mater.* 59, 277 – 286 (1986).
35. R.H. Mutlu, Calculated High-Pressure-Induced Electronic and Structural Phase Transitions in *Sr* and *Yb* up to 50 kbar, *Phys. Rev. B* 54, 16321 – 16324 (1996).
36. D.B. McWhan, T.M. Rice, and P.H. Schmidt, Metal-Semiconductor Transition in Ytterbium and Strontium at High Pressure, *Phys. Rev.* 177, 1063 – 1071 (1969).
37. G.N. Chesnut, Y.K. Vohra, Structural and Electronic Transitions in Ytterbium Metal to 202 GPa, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1712 – 1715 (1999).
38. Y.C. Zhao, F. Porsch, and W.B. Holzapfel, Irregularities of Ytterbium under High Pressure, *Phys. Rev. B* 49, 815 – 817 (1994).
39. N.V.C. Shekar, J.F. Meng, D.A. Polvani, and J.V. Badding, Thermoelectric Power of Nickel and Ytterbium at High Pressure: a Comparative Study, *Solid State Communications* 116, 443 – 445 (2000).
40. A.O. Saburov, N.N. Stepanov, A.P. Shvetsov, Thermoelectric Power of *Yb* under Hydrostatic Pressures up to 11 GPa, *Solid State Physics* 32 (8), 2497 – 2500 (1990).
41. H.J. Born, S. Legvold, F.H. Spedding, Low-Temperature Thermoelectric Power of the Rare-Earth Metals, *J. Appl. Phys.* 32, 2543 – 2549 (1961).
42. V. Vijakumar, Investigation of Pressure Induced Electronic Transitions in Lanthanum, Uranium and Thorium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46 (1), 17 – 20 (1985).
43. G.T. Meaden, N.H. Sze, Thermoelectric Power of Annealed and Strained Europium Metal Between 10 and 300°K, *Journal of Low Temperature Physics* 1 (6), 568 – 576 (1969).

44. M.A. Angadi, P.V. Ashrit, Thermoelectric Effect in Ytterbium and Samarium Films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 14, L125-8 (1981).
45. V.V. Shchennikov, N.V. Morozova, and S.V. Ovsyannikov, Thermoelectric Properties of Rare-Earth Elements at High Pressures, *Program and Book of Abstracts of 50th European High Pressure Research Group Meeting* (Thessaloniki, Greece, 2012), p. 157.
46. E. Bucher, P.H. Schmidt, A. Jayaraman, K. Andres, J.P. Maita, K. Nassau, and P.D. Dernier, New First-Order Phase Transition in High-Purity Ytterbium Metal, *Phys. Rev. B* 2(10), 3911 – 3917 (1970).
47. H.T. Hall, J.D. Barnett, L. Merrill, Ytterbium: Transition at High Pressure from Face-Centered Cubic to Body-Centered Cubic Structure, Reprinted from *Science* 139 (3550), 111 – 112 (1963).
48. L. Spendeler, D. Jaccard, and J. Sierro, High Pressure Transport Properties of Pure Ytterbium in the Metallic bcc Phase, *Physics Letters A* 177, 375 – 378 (1993).
49. T.G. Ramesh, V. Shubha, and S.Ramaseshan, Phase Transitions in Ytterbium under Pressure, *J. Phys. F: Metal Phys.* 7 (6), 981 – 990 (1977).
50. H. Katzman, J.A. Mydosh, High-Pressure Resistance-Temperature Behavior of bcc-Ytterbium, *Z. Physik* 256, 380 – 386 (1972).
51. C.M. Hurd, J.E.A. Alderson, Another Indicated Phase Transformation in Ytterbium, *Solid State Communications* 12, 375 – 377 (1973).
52. B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner Jr., Concerning another Indicated Phase Transition in Ytterbium, *Solid State Communications* 15, 791 – 793 (1974).
53. F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals* (New York Plenum, 1979), 264 p.
54. J. Röhler, The Valence of Eu under High Pressure, *Physica* 144B, 27 – 31 (1986).
55. R.D. Taylor, J.N. Farrell, Mössbauer Effect of Europium Metal under Pressure, *J. Appl. Phys.* 61, 3669 (1987).
56. G. Wortmanna, U. Ponkratza, B. Bielemeiera, and K. Rupperecht, Phonon Density-of-States in bcc and hcp *Eu* Metal under High Pressure Measured by ¹⁵¹Eu Nuclear Inelastic Scattering of Synchrotron Radiation, *High Pressure Research* 28(4), 545 – 551 (2008).
57. W. Bi, N.M. Souza-Neto, D. Haske, G. Fabbri, E.E. Alp, J. Zhao, R.G. Hennig, M.M. Abd-Elmeguid, Y. Meng, R.W. McCallum, K. Dennis, and J.S. Schilling, Synchrotron X-ray Spectroscopy Studies of Valence and Magnetic State in Europium Metal to Extreme Pressures, *Physical Review B* 85, 205134 (2012).

Поступила в редакцию 16.05.2013.