



Морозова Н.В.

Морозова Н.В., Щеніков В.В.

Інститут фізики металів Уральського відділення
Російської академії наук,
вул. Софії Ковалевської, 18, Єкатеринбург, 620990,
Росія



Щеніков В.В.

ТЕРМОЕРС РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ У ШИРОКОМУ ДІАПАЗОНІ ТИСКІВ

Показано результати досліджень термоелектричних властивостей рідкоземельних металів з прикладанням високого тиску до 20 ГПа за кімнатної температури. Експериментально підтверджено, що при високому тиску поведіння термоЕРС лантанноїдів відповідає загальній тенденції за рахунок електронного $s \rightarrow d$ переносу. Виявлено, що поведіння термоЕРС двовалентного європія й іттербія з прикладанням тиску відрізняється від загальної закономірності. Обговорюється можливий вплив на поведінку термоЕРС європія й іттербія зміни валентності, а також заповнення s -, p -, d -електронних станів під тиском.

Ключові слова: термоЕРС, високий тиск, рідкоземельні метали.

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 is discussed.

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

Вступ

Термоелектричний ефект (ефект Зеебека, S) є дуже ефективним інструментом для дослідження модифікування електронної структури матеріалів зі зміною температури (T) [1,2] або тиску (P) [3]. Дані $S(P)$ дають можливість вивчати фазові переходи, а також термоелектричні властивості фаз високого тиску. Вивчення $S(P)$ для групи рідкоземельних металів робить можливим виявити внесок f - і d - станів в електронну структуру поблизу рівня Фермі в широкому діапазоні тисків.

Область застосування рідкоземельних металів надзвичайно широка – від каталізаторів крекінгу нафти й пігментів для скла й кераміки до мініатюрних ядерних батарей, надпровідників і мініатюрних магнітів, так що знання їхніх електронних властивостей в умовах прикладання навантаження є немаловажним для технології.

До рідкоземельних металів належать п'ятнадцять лантанноїдів, а також ітрій і скандій. Під високим тиском більшість рідкоземельних металів зазнають певної послідовності фазових перетворень: ГПУ (Sm -тип \rightarrow подвійна ГПУ \rightarrow ГЦК \rightarrow перекручена ГЦК [4-6]. Ця тенденція

виконується для більшості рідкоземельних металів (*Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm* й *Lu*). Разом з тим деякі з них (*Ce, Eu, and Yb*) демонструють дуже незвичайне поведження.

Мета пропонованої роботи – дослідження термоЕРС низки рідкоземельних металів під високим тиском до 20 ГПа. Представлено результати досліджень термоелектричних властивостей типових лантанодів (*Gd, Tb, Dy*), які впливають з загальноприйнятої послідовності структурних перетворень, а також лантану (*La*), європія (*Eu*) іттербію (*Yb*), що демонструють специфічне поведження під тиском. В останніх металів також особливі електронні конфігурації: у тривалентного *La* порожня *f*-зона, а у двовалентних *Eu* й *Yb* відповідно, *4f* електронні оболонки наполовину заповнені й повністю заповнені.

Методика експерименту

Експерименти здійснювалися на чистих зразках полікристалічних рідкоземельних металів. Чистота зразків була така: *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%), та *Yb* (99.85%). Вимірювання проводилися на дископодібних зразках ~ 200 мкм у діаметрі й ~ 30 мкм у товщині, вирізаних з об'ємних зливків. Кілька зразків кожного елемента були виміряні в тих самих умовах для перевірки відтворюваності даних [7].

Виміри $S(P)$ проводилися з використанням автоматизованої установки з камерою високого тиску із синтетичними алмазними ковадлами [3]. Зразок завантажували в контейнер з літографічного каменю (м'який мінерал на основі $CaCO_3$), який використовувався як прокладка й середовище, що передає тиск. Відношення товщини контейнера (h) до діаметра верхньої частини алмазного ковадла $d=600 \mu m$ $h/d < 0.055$ забезпечує створення квазігідростатичного тиску [3,8,9]. Автоматизовані вимірювання дають можливим одержати високу якість даних змін термоелектричних властивостей під тиском. Було отримано узгодження між значеннями S за нормального тиску [2] й S , вимірюваними на установці високого тиску за $P \approx 0$ ГПа. Подробиці експерименту за високого тиску описані в попередніх працях [3, 7-9].

Результати

Низка отриманих даних показана на рис. 1. Таблиці 1 й 2 підсумовують структурні й термоелектричні дані досліджених рідкоземельних металів.

Таблиця 1.

Структурні й термоелектричні властивості обраних рідкоземельних металів у діапазоні тисків, нижчих 20 ГПа

Елемент	Z	Електронна конфігурація	Структура за атмосферного тиску	Тиск фазових переходів (ГПа) з літератури [4, 10-40]:					
				Sm-тип	Подвійна ГПУ	ГЦК	Перекручена ГЦК	ГПУ	ОЦК
La	57	$4f^0(5d6s)^3$	Подвійна 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	$4f^{14}(5d6s)^3$	ГЦК	-	-	-	-	-	3.5-4.5

За нормального тиску гадоліній, тербій і диспрозій кристалізуються в ГПУ структурі. Вони показують стандартну послідовність фазових переходів: ГПУ→Sm-тип →подвійна ГПУ (табл. 1). Для гадолінія фазові переходи відбуваються за 1-3.5 й 6.5-10 ГПа відповідно [4, 10-16] (табл. 1). Для тербію ті ж фазові переходи відбуваються за більш високих тисків 3-5 й 12-16 ГПа [4,10-12,17,18] (табл. 1). А в диспрозії тиски аналогічних переходів зміщені до більш високих величин відповідно 5-7.5 й 15-19 ГПа [4,10,12,19-21] (табл. 1). За кімнатної температури в *Gd* також відбувається феромагнітний перехід близько 3.5-5 ГПа [12,22]. Як відомо, величини термоЕРС при кімнатних умовах приблизно (- (0.7(2) мкВ/К, (- (0.9(1.4) мкВ/К і (- (0.55(2) мкВ/К для *Gd*, *Tb* й *Dy* відповідно [2,41] (табл. 2). Ці значення добре погоджуються з нашими експериментальними даними (рис. 1,2). Особливості, виявлені на залежності термоЕРС від тиску, були віднесені до зазначених вище структурних переходів. У гадолінії, тербії й диспрозії ефект Зеєбека за тиску демонструє однотипну поведінку: монотонний ріст від невеликих негативних значень, -(1(2) мкВ/К до величин +(8-10) мВ/К вище 5 ГПа (рис. 1,2).

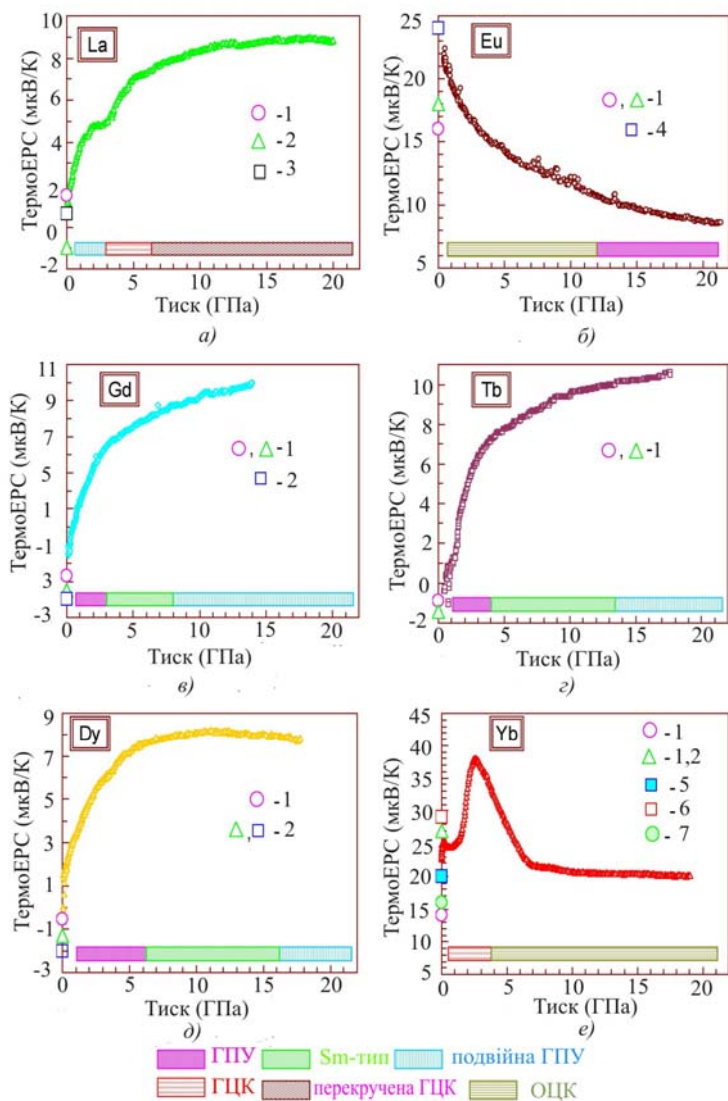


Рис. 1. Залежності термоЕРС від тиску для обраних лантаноїдів: (а) лантан, (б) європій, (в) гадоліній, (г) тербій, (д) диспрозій й (е) ітербій. Заитрихованими прямокутниками схематично показані області стійкості різних фаз, наведених у таблиці 1. Точки 1-7 за атмосферного тиску - дані, узяті з літератури: 1-[2], 2-[41], 3-[42], 4-[43],5-[39], 6-[44], і 7-[40]. Дані для *Gd*, *Tb* й *Dy* узяті із джерела 7.

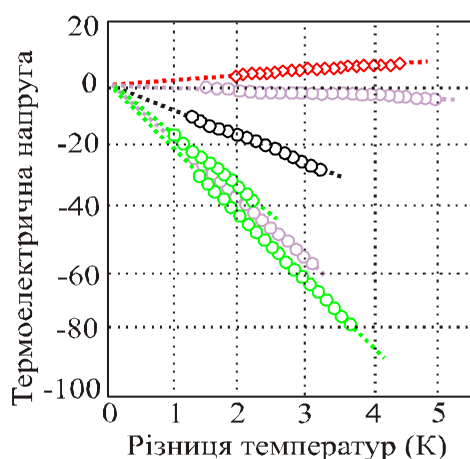


Рис. 2. Приклади залежностей термоелектричного сигналу U від прикладеної різниці температур ΔT між краями зразка. Значення термоЕРС S відповідають лінійному коефіцієнту між термоелектричною напругою (U) і різницею температур (ΔT): $S = -U / \Delta T$.

Gd : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +1.6$ мкВ/К.

La : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +0.9$ мкВ/К. Eu : $P \sim 20$ ГПа, $S \sim +8.5$ мкВ/К.

Yb : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +17.1$ мкВ/К. Eu : $P \sim 20$ ГПа, $S \sim +18.9$ мкВ/К.

Yb : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +21.2$ мкВ/К

Таблиця 2

Термоелектричні властивості обраних рідкоземельних металів у діапазоні тисків нижче 20 ГПа

Елемент	ТермоЕРС (мкВ/К)	
	При атмосферному тиску	При 16-20 ГПа
La	$+1.5^a, -1^b, +0.6^b$	+8.9
Eu	$+16^a, +18^a, +24^m$	+8.5
Gd	$-0.7^a, -1.5^a, -2^b$	$+(9.5 \div 10)$
Tb	$-0.9^a, -1.4^a, -1.2^b$	$+(10 \div 10.5)$
Dy	$-0.55^a, -1.3^b, -2^b$	+8
Yb	$+14^a, +27^{a,b}, +20^d, +29^e, +16^z$	+20

^a - [2], ^b - [41], ^c - [42], ^m - [43], ^d - [39], ^e - [44], ^z - [40]

Електронна конфігурація лантану - $4f^6(5d6s)^3$, за кімнатних умов він кристалізується в подвійній ГПУ структурі (просторова група $P6_3/mmc$). La зазнає послідовність фазових перетворень: подвійна ГПУ \rightarrow ГЦК \rightarrow перевернута ГЦК, відповідно, при 2-3 ГПа й 5.3-7 ГПа [4,10,23-26]. Значення термоЕРС за атмосферного тиску певні в наших експериментах $S \cong (-1 \pm 1.7)$ мкВ/К (рис. 1(a) та 2), добре погоджуються з літературними даними [2,41,42]. Поведінка термоЕРС під тиском для La нагадує поведінку більшості лантаноїдів [7], Sc й Y [45]. Але на залежності $S(P)$ для La можна побачити виражену сходинку поблизу 3 ГПа, імовірно, пов'язану з фазовим переходом подвійна ГПУ \rightarrow ГЦК [4,10,23-26]. Плавний вигин на кривій термоЕРС поблизу 5.5-6 ГПа (рис. 1(a)) може бути зв'язаний зі структурним переходом у перевернуту ГЦК фазу [4,10,23-26].

Європій – двовалентний метал, що має $4f^7(5d6s)^2$ електронну конфігурацію; за кімнатних умов він має ОЦК ґратку (просторова група $Im\bar{3}m$). Eu переходить у ГПУ фазу з тиском 12-14.5 ГПа за кімнатної температури [4,10, 27-32]. У попередніх дослідженнях було показано, що Eu переходить із ГПУ структури в нову фазу Eu -III за 18 ГПа [4,10,30,32]. Однак в останніх

дослідженнях методом рентгенівської дифракції показано, що невиразний перехід вище 18 ГПа відбувається в суміш фаз ГПУ й моноклінної із просторовою групою $C2/c$ [29]. У роботах [28,30] показано, що ця фаза Eu -III складається із ГПУ- Eu , а також ромбоєдричної фази (можливо, гідрид EuH_x), атомний об'єм якої свідчить про те, що це домішка [28,30]. За атмосферного тиску значення термоЕРС Eu перебувають у діапазоні $S \sim (+17,+23)$ мкВ/К (рис. 1(б) і 2), що близько до раніше отриманих значень [2,43]. Ефект Зеебека зменшується з тиском і досягає $S \sim +(8\div 9)$ мкВ/К близько 22 ГПа (рис. 1(б) і 2). Залежність термоЕРС від тиску для цього елемента (рис. 1(б)) цілком протилежна аналогічним залежностям для більшості лантанодів [7].

Ітербій – двовалентний напівметал, що має $4f^{14}(5d6s)^2$ електронну конфігурацію. Yb має ГЦК гратку (β -фаза) просторової групи $Fm\bar{3}m$ за кімнатної і підвищеної температур [10,46-47]. Зі збільшенням тиску він зазнає ГЦК→ОЦК фазовий перехід при 3.5-4.5 ГПа [4,10, 33-40]. Близько 2 ГПа Yb демонструє електронний перехід напівметал-напівпровідник [39,48-52]. Великий пік на кривій термоЕРС поблизу 2.6 ГПа (рис. 1(е)), імовірно, пов'язаний із цим електронним переходом [39,48-52]. Вважається, що Yb металізується під тиском з переходом в ОЦК гратку [10,35,36]. Значення термоЕРС за нормальних умов становили $S \sim +(20\div 25)$ мкВ/К (рис. 1(е) і 2), що близько до раніше опублікованих значень [2,39-41,44].

Обговорення

У попередньому дослідженні [7] спостерігали загальну поведінку термоЕРС під тиском лантанодів, які зазнають загальноприйнятої послідовності структурних перетворень [4]. Для Sc , Y й La , а також для більшості лантанодів [7] прикладання тиску призводить до підвищення ефекту Зеебека до відносно високих позитивних значень $S \sim 10$ мкВ/К при ~ 3 -10 ГПа (не показано на рис. 1). Двовалентні елементи Eu й Yb не слідує звичайно спостережуваній послідовності структурних перетворень для лантанодів і також показують зміну термоелектричних властивостей під тиском, відмінну від вищезгаданої тенденції (рис.1). Обидва метали мають набагато вищі початкові значення $S \sim + 25$ мкВ/К, які сильно зменшуються під тиском в ОЦК кристалічній структурі (для Yb вище ~ 3 ГПа).

Під високим тиском заселеність s -електронів у цілому зменшується, а d -електронів збільшується за рахунок $s \rightarrow d$ електронного переходу [4-6]. Для опису поведінки термоЕРС повинен бути використаний вираз, що враховує внески s - і d -зон [53]

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

де S_d^s – дифузійна термоЕРС, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, e – заряд електрона, ε – енергія електронів, N_d – густина станів в d -зоні й ε_F – енергія Фермі. У зв'язку з високою концентрацією носіїв зарядів у металах перший доданок у рівнянні 1 звичайно дає внесок у значення термоЕРС порядку ~ 1 мкВ/К. Таким чином, більш високі (позитивні) значення термоЕРС не можуть бути пояснені першим членом, а швидше за все вони можуть бути зв'язані із другим членом у виразі 1. Схожа поведінка термоелектричних властивостей Gd , Tb , Du й La за стиску справді може виникати через посилення розсіювання s – електронів носіями d – зони (другий член у рівнянні 1). Більшість лантанодів (за винятком Sc , Eu й Yb)

демонструють поведіння термоЕРС під тиском аналогічне La [7]. Внесок f -зони в значення S здається, не дуже істотним у вигляді подібності залежностей $S(P)$ для низки рідкоземельних металів [53]. Другий доданок у рівнянні 1 дає позитивний внесок в S для майже порожньої d -зони [53], що добре погоджується з нашими експериментами (рис. 1,2).

Аномальне поведіння термоЕРС Eu й Yb під тиском може бути пов'язане з декількома причинами. По-перше, може бути часткова делокалізація f -електронів і відповідне збільшення валентності від 2 до 3. Другою причиною може бути зміна заповнення s -, p -, і d -електронних зон, зокрема заповнення майже порожніх d -зон. Вважають, що своєрідні електронні властивості Yb під тиском визначаються частковою делокалізацією f -електронів [4-6,14]. За більш високих тисків вузькі f -зони перекриваються і їх міжатомні взаємодії збільшуються, що в підсумку приводить до f -делокалізації [14]. Фазовий перехід в Yb із ГЦК в ОЦК відбувається приблизно, коли $4f$ електрони починають делокалізуватися, змінюючи валентність Yb з $2+$ до $3+$ [39].

Експериментальне дослідження спектроскопії краю рентгенівського поглинання (XANES) L_3 Європія під тиском до 34 ГПа [54], дослідження ^{151}Eu месабурівської спектроскопії до 14 ГПа за 44 К [55] і синхротронного месабурівського експерименту за нормальній температурі [56] показали, що валентність Eu різко зростає під тиском, досягаючи значення ~ 2.5 за 10-12 ГПа. Останні XANES експерименти, магнітний круговий дихроїзм рентгенівських променів й експерименти синхротронної месабурівської спектроскопії показали, що метал Eu залишається майже двовалентним до найвищого тиску (87 ГПа) зі збереженням магнітного порядку принаймні до 50 ГПа [57]. Аналіз, заснований на розрахунках з перших принципів, показує, що виникаючі під тиском зміни в спектрах XANES за 10-20 ГПа, які раніше були інтерпретовані як помітна зміна валентності Eu , походять від значних змін в електронній і кристалічній структурі із фазовим переходом ОЦК \rightarrow ГПУ. Однак це збільшення може виходити від викликаних тиском змін у властивостях s -, p -, і d -електронів, а не бути пов'язаним з істотною зміною в електронній заселеності $4f$ – рівня. Таким чином, імовірно, метал Eu залишається двовалентним або майже двовалентним до 87 ГПа [57]. Використовуючи другий підхід зміни заселеності s -, p -, d – електронних станів, можна пояснити сильне зменшення S в Eu із ростом тиску значним збільшенням щільності s -електронних станів (і, отже, концентрації електронів) або заповненням порожньої d -зони; при певній заселеності d – зони другий член у рівнянні 1 справді зменшується [53].

Висновок

Вимірювання термоЕРС рідкоземельних металів у широкому діапазоні тисків показали подібність поведіння $S(P)$ для більшості елементів ряду (за винятком Ce , Eu й Yb), що відповідає подібності послідовності структурних перетворень у цих металах під тиском. Для двовалентних Yb й Eu обернена залежність S (зменшення) від тиску в ОЦК фазі порівняно з іншими рідкоземельними металами може бути пов'язана з декількома причинами – частковою делокалізацією f -станів (швидше за все це відбувається в Yb) [4-6,14,39] і зміною заселеності s -, p -, d – електронних зон [57]. Другий доданок у рівнянні 1 дійсно має різкий максимум за певного положення рівня Фермі [53], що може привести до зниження S з підвищенням тиску. Другий підхід дає можливість також пояснити високі значення S (+ 25 мкВ/К для Yb й Eu порівнянно з іншими рідкоземельними металами).

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки Програми РАН (проект № 01.2.006 13394), Уро РАН у рамках програми "речовина при високих густинах енергії" Президії РАН (проект 12-П-2-1004) і Міністерства освіти й науки Росії (контракт 14.518.11.7020).

Література

1. Vedernikov M.V., The thermoelectric powers of transition metals at high temperature, *Advances in Physics*, 18:74, 1969, 337-370, 1969.
2. Vedernikov I.V., Burkov A.T., Dvinitkin V.G., Moreva N.I., The Thermoelectric power, electrical resistivity and Hall constant of rare earth temperature range 80-1000K, *Journal of the Less-Common Metals* 52, 1977, 221 - 245.
3. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Manakov A.Y., Measurement of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 71(8), 2010, 1168- 1174.
4. Holzapfel W. B., Physics of solids under strong compression, *Rep. Prog. Phys.* 59, 1996, 29-90.
5. Johansson B., Rosengren A., Generalized phase diagram for the rare-earth elements: Calculations and correlations of bulk properties, *Phys. Rev. B* 11(3), 1975, 2836-2857.
6. Duthie J.C., Pettifor D.G., Correlation between d-Band Occupancy and Crystal Structure in the Rare Earths, *Phys. Rev. Lett.* 38 (10), 1977 564-567.
7. 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.* 111, 2012, 112624.
8. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Misiuk A., Komarovskiy I. A., 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), 2009, 604-611.
9. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics, *Chem. Mater.* 22, 2010, 635-647.
10. Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G., Phase Transformations of Elements under High Pressure, Washington, CRC Press, 2004, 377.
11. Mito M., Matsumoto K., Komorida Y., Deguchi H., Takagi S., Tajiri T., Iwamoto T., Kawae T., Tokita M., Takeda K., Volume shrinkage dependence of ferromagnetic moment in lanthanide ferromagnets gadolinium, terbium, dysprosium, and holmium, *J. Phys. Chem. Solids* 70, 2009, 1290-1296.
12. McWhan D.B., Stevens A.L., Effect of pressure on the magnetic properties and crystal structure of Gd, Tb, Dy, and Ho, *Phys. Rev.* 139, 1965, A682-A689.
13. Nakaue A., Studies in the pressure-temperature phase diagram of Nd, Sm, Gd and Dy, *J. Less-Common Met.* 60, 1978, 47-58.
14. Olijnyk H., Lattice vibrations and electronic transitions in the rare-earth metals: yttrium, gadolinium and lutetium, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 2005, 43-52.
15. Akella J., Smith G.S., Jephcoat A.P., High-Pressure phase transition studies in gadolinium to 106 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 49, 1988, 573-576.
16. Grosshans W.A., Holzapfel W.B., Atomic volumes of rare-earth metals under pressures to 40 GPa and above, *Phys. Rev. B* 45(10), 1992, 5171-5178.
17. Cunningham N.C., Qiu W., Hope K.M., Liermann H.-P., Vohra Y.K., Symmetry lowering under high pressure: Structural evidence for f-shell delocalization in heavy rare earth metal terbium, *Phys. Rev. B* 76, 2007, 212101.
18. Olsen J.S., Steenstrup S., Gerward L., High pressure phases of terbium: possibility of a thcp phase, *Phys. Lett. A* 109, 1985, 235-237.

19. Jamieson J.C., X-ray Diffraction Studies on Dysprosium at High Pressures, *Science* 145, 1964, 572-574.
20. Shen Y.R., Kumar R.S., Cornelius A.L., Nicol M.F., High-pressure structural studies of dysprosium using angle-dispersive x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* 75, 2007, 064109.
21. Patterson J.R., Saw C.K., Akella J., Static High-Pressure Structural Studies on Dy to 119 GPa, *J. Appl. Phys.* 95, 2004, 5443-5446.
22. Tateiwa N., Nakagawa A., Iwamoto T., Kawae T., Hidaka M., Takeda K., Mito M., Electrical resistance measurement on a ferromagnetic element Gadolinium under high pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276, 2004, 34-35.
23. Porsch F., Holzapfel W.B., Novel Reentrant High Pressure Phase Transition in Lanthanum, *Phys. Rev. Lett.* 70(26), 1993, 4087-4089.
24. Bohn H., Eichler A., Specific heat of d-hcp and fcc lanthanum under high pressure, *Z. Phys. B - Condensed Matter* 83, 1991, 105-111.
25. Gao G.Y., Niu Y.L., Cui T., Zhang L.J., Li Y., Xie Y., He Z., Ma Y.M., Zou G.T., Superconductivity and lattice instability in face-centered cubic lanthanum under high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 2007, 425234.
26. Goncharova V.A., Il'ina G.G., Anomalies in the elastic properties of polycrystalline lanthanum at phase transitions under pressure, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 86, 1984, 1708-1714.
27. Husband R.J., Loa I., Stinton G.W., Evans S.R., Ackland G.J., McMahon M.I., Europium-IV: An Incommensurately Modulated Crystal Structure in the Lanthanides, *Phys. Rev. Lett.* 109, 2012, 095503.
28. Husband R.J., Loa I., Stinton G.W., Evans S.R., Ackland G.J., McMahon M.I., The Structure of Eu-III, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 377, 2012, 012030.
29. Bi W., Meng Y., Kumar R.S., Cornelius A.L., Tipton W.W., Hennig R.G., Zhang Y., Chen C., Schilling J. S., Pressure-induced structural transitions in europium to 92 GPa, *Phys. Rev. B* 83, 2011, 104106.
30. Husband R.J., Loa I., Stinton G.W., Ackland G.J., McMahon M.I., Phase transitions in europium at high pressures, *High Pressure Research*, 33(1), 2013, 158-164.
31. Grosshans W.A., Holzapfel W.B., X-ray Studies on europium and ytterbium up to 40 GPa, *J. Magn. Magn. Mater.*, 47&48, 1985, 295-296.
32. Takemura K., Syassen K., Pressure-volume relations and polymorphism of europium and ytterbium to 30 GPa, *J. Phys. F: Met. Phys.* 15, 1985, 543-559.
33. Gust W.H., Royce E.B., New Electronic interactions in rare-earth metals at high pressure, *Phys. Rev. B* 8(8), 1973, 3595.
34. Min B.I., Jansen H.J.F., Oguchi T., Freeman A.J., Electronic and structural properties of rare earth metals at normal and high pressures: Eu and Yb, *J. Magn. Magn. Mater.*, 59, 1986, 277-286.
35. Mutlu R.H., Calculated high-pressure-induced electronic and structural phase transitions in Sr and Yb up to 50 kbar, *Phys. Rev. B* 54, 1996, 16321-16324.
36. McWhan D.B., Rice T.M., Schmidt P.H., Metal-Semiconductor Transition in Ytterbium and Strontium at High Pressure, *Phys. Rev.* 177, 1969, 1063-1071.
37. Chesnut G.N., Vohra Y.K., Structural and Electronic Transitions in Ytterbium Metal to 202 GPa, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1999, 1712-1715.
38. Zhao Y.C., Porsch F., Holzapfel W.B., Irregularities of ytterbium under high pressure, *Phys. Rev. B* 49, 1994, 815-817.
39. Shekar N.V.C., Meng J.F., Polvani D.A., Badding J.V., Thermoelectric power of nickel and ytterbium at high pressure: a comparative study, *Solid State Communications.* 116, 2000, 443-445.
40. Saburov A.O., Stepanov N.N., Shvetsov A.P., Thermoelectric power of Yb under hydrostatic pressures up to 11 GPa, *Solid State Physics* 32(8), 1990, 2497-2500.

41. Born H.J., Legvold S., Spedding F.H., Low-temperature thermoelectric power of the rare-earth metals, *J. Appl. Phys.* 32, 1961, 2543-2549.
42. Vijakumar V., Investigation of pressure induced electronic transitions in Lanthanum, Uranium and Thorium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(1), 1985, 17-20.
43. Meaden G.T., Sze N.H., Thermoelectric Power of Annealed and Strained Europium Metal Between 10 and 300°K, *Journal of Low Temperature Physics*, 1(6), 1969, 568-576.
44. Angadi M.A., Ashrit P.V., Thermoelectric effect in ytterbium and samarium films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1981, 14, L125-8.
45. Shchennikov V.V., Morozova N.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric properties of rare-earth elements at high pressures, Program and Book of Abstracts of of 50th European High Pressure Research Group Meeting, Thessaloniki, Greece, 2012, p. 157.
46. Bucher E., Schmidt P.H., Jayaraman A., Andres K., Maita J.P., Nassau K., Dernier P.D., New First-Order Phase Transition in High-Purity Ytterbium Metal, *Phys. Rev. B* 2(10), 1970, 3911-3917.
47. Hall H.T., Barnett J.D., Merrill L., Ytterbium: Transition at High Pressure from Face-Centered Cubic to Body-Centered Cubic Structure, Reprinted from *Science* 139(3550), 1963, 111-112.
48. Spendeler L., Jaccard D., Sierro J., High pressure transport properties of pure ytterbium in the metallic bcc phase, *Physics Letters A* 177, 1993 375-378.
49. Ramesh. T.G., Shubha V., Ramaseshan S., Phase transitions in ytterbium under pressure, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 7(6), 1977, 981-990.
50. Katzman H., Mydosh J.A., High-Pressure Resistance-Temperature Behavior of bcc-Ytterbium, *Z. Physik* 256, 1972, 380- 386.
51. Hurd C.M., Alderson J.E.A., Another indicated phase transformation in ytterbium, *Solid State Communications* 12, 1973, 375-377.
52. Beaudry B.J., Gschneidner K.A. Jr., Concerning another indicated phase transition in ytterbium, *Solid State Communications* 15, 1974, 791-793.
53. Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D., *Thermoelectric Power of Metals*, New York Plenum, 1979, 264.
54. Rohler J., The valence of Eu under high pressure, *Physica*, 144B, 1986, 27-31.
55. Taylor R.D., Farrell J.N., Mossbauer effect of europium metal under pressure, *J. Appl. Phys.* 61, 1987, 3669.
56. Wortmann G., Ponkratza U., Bielemeiera B., Rupprecht K., 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), 2008, 545-551.
57. Bi W., Souza-Neto N.M., Haske D., Fabbris G., Alp E.E., Zhao J., Hennig R.G., Abd-Elmeguid M.M., Meng Y., McCallum R.W., Dennis K., Schilling J.S., Synchrotron x-ray spectroscopy studies of valence and magnetic state in europium metal to extreme pressures, *Physical Review B*, 85, 2012, 205134.

Надійшла до редакції 16.05.2013