

МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ИОДА  
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© В.В.Щенников

Институт физики металлов

Уральского отделения Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 19 марта 1996 г.)

Измерены сопротивление  $R$ , термоэдс  $S$  и поперечное магнитосопротивление  $MR$  образцов иода при давлении  $P$  до 25 GPa в области перехода полупроводник-металл. Величины  $R$  и  $S$  уменьшаются с ростом давления вследствие сужения запрещенной зоны. В полупроводниковой фазе с уменьшенной давлением энергетической щелью впервые измерено  $MR$ . При  $T = 77$  K обнаружен отрицательный эффект ( $MR < 0$ ), в связи с чем делается вывод о низкой подвижности дырок. В металлической фазе ( $P > 18$  GPa) сохраняется дырочный тип проводимости, величина  $S$  при  $P = 25$  GPa лежит в интервале  $(+20) - (+40) \mu\text{V/K}$ ; эффект  $MR$  отсутствует ( $MR < 0.0001$ ).

При атмосферном давлении иод представляет собой полупроводниковый молекулярный кристалл с шириной оптической щели  $\sim 1.3$  eV. Всестороннее сжатие иода приводит к постепенному уменьшению ширины щели в молекулярной фазе и переходу в металлическое состояние при  $P = 16 - 18$  GPa [1-3]. В работах [1-8] исследовалось изменение под давлением кристаллической структуры, оптических, электрических и термоэлектрических свойств иода при давлениях до 25-74 GPa. В [9,10] проведено теоретическое рассмотрение изменений электронной структуры под действием давления. Совокупность этих данных показывает сходство иода с другим элементарным дырочным полупроводником — селеном, который также металлизуется под давлением [1-3]. Проведенные недавно измерения термоэдс  $S$  и магнитосопротивления  $MR$  в Se позволили оценить подвижность дырок у различных фаз, образующихся при давлениях до 25 GPa [11]. Цель настоящей работы — провести аналогичные исследования на кристаллах иода в области перехода полупроводник-металл при высоком давлении.

## 1. Методика эксперимента

Высокие давления до 25 GPa создавались в камерах с пуансонами, изготовленными из синтетических алмазов [11]. Давление в твердой передающей среде (литографский камень) измерялось с помощью градуировочного графика, построенного по фазовым переходам в реперных

веществах. Измерения проводились в трех камерах с независимой градуировкой давления. Погрешность определения давления составляла 10%. Измерения зависимости  $R(P)$  проводились на постоянном токе при коммутации направления тока в образце. Погрешность измерения  $R$  не превышала 3%. В тех же условиях измерялась зависимость от давления термоэдс  $S$  [11]. Относительная погрешность измерений  $S$  по оценкам составляет 20%. Изменение формы образца при сжатии не учитывалось. Образцы выкальвывались из кристаллов иода марки «ЧДА» в виде пластинок размером  $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.1$  mm и закладывались в отверстие диаметром 0.25 mm, высверленное в контейнере из литографского камня. Токковые контакты обеспечивали проводящие алмазные пуансоны; с пуансонов снимался и измеряемый сигнал. В некоторых экспериментах в качестве потенциальных контактов использовались платиносеребряные ленты толщиной 5  $\mu$ m [11], но ввиду высокой химической активности иода использовался преимущественно первый способ измерений.

Магнитное поле  $B$  до 2Т создавалось в панцирном электромагните, между полюсами которого в сосуде Дьюара помещались камеры с образцами. Сигнал с потенциальных зондов образца после компенсации и усиления подавался на вход двухкоординатного потенциометра. Эффект  $MR$  определялся путем усреднения результатов измерений при коммутации направлений тока через образец и магнитного поля. В интервале температур 77–300 К на постоянном токе измерялась температурная зависимость  $R$ .

## 2. Экспериментальные результаты

Полученные зависимости  $R$  и  $S$  от давления показаны на рис. 1. Величина  $R$  падает с ростом  $P$  вследствие уменьшения ширины запрещенной щели, что полностью согласуется с результатами измерений  $R$  и края полосы пропускания под давлением в [1–3]. В то же время на барических зависимостях  $R$  исследованных образцов мы обнаружили наличие максимума в области давлений  $P > 3$  GPa (рис. 1). Рост сопротивления иода при малых давлениях в предыдущих работах [1–5] не наблюдался. Обнаруженная смена знака барического коэффициента  $R$  при  $P \sim 3$  GPa коррелирует с наблюдавшимся в [2] при том же давлении изменением барического коэффициента края полосы поглощения.

Снижение величины  $S$  под действием давления в наших экспериментах (рис. 1) совпадает с данными [5], где измерения  $S(P)$  проводились в интервале 10–25 GPa. Знак  $S$  отвечает дырочной проводимости. Численные же значения  $S$  на рис. 1 выше, чем в работе [5]. В некоторых образцах измерения  $R(P)$  и  $S(P)$  были выполнены одновременно, что позволило, исключив значения  $P$ , получить параметрическую зависимость между ними. Последняя приблизительно описывалась выражением, справедливым для невырожденного полупроводника  $p$ -типа [12]:  $S \sim k/e \ln(R)$ , где  $e$  — заряд электрона, а  $k$  — постоянная Больцмана. Это дает основания полагать, что изменение  $S(P)$  главным образом связано с уменьшением ширины запрещенной зоны. Действительно, оценка барического коэффициента энергетической щели из данных  $S(P)$  по формуле для невырожденного полупроводника [12]

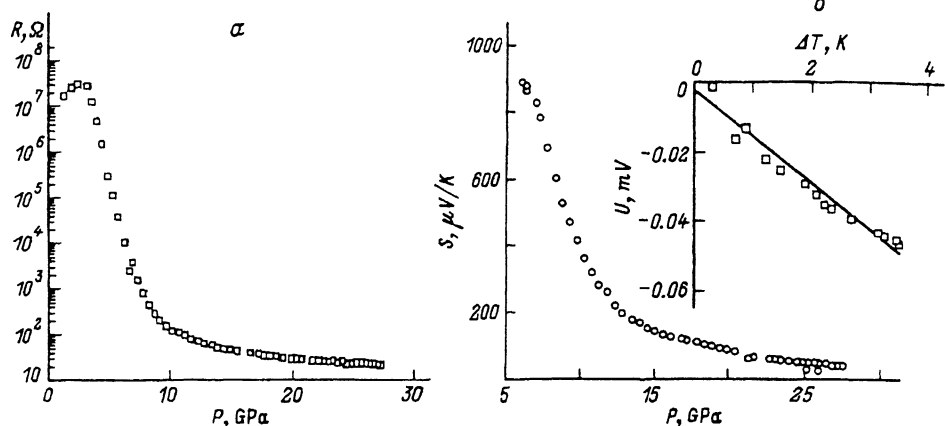


Рис. 1. Зависимость электросопротивления (а) и термоэдс (б) образца иода от давления при температуре  $T = 293$  К.

На вставке показана зависимость термоэлектрического сигнала в образце от приложенной разности температур при фиксированном давлении  $P = 25$  ГПа.

( $-0.08$  eV/GPa) согласуется с результатами измерений края основного поглощения в диапазоне  $P$  до 10 ГПа [2,3].

В металлической фазе ( $P > 18$  ГПа) величины  $R$  и  $S$  слабо зависели от давления (рис. 1). Значения термоэдс у фазы высокого давления иода в наших экспериментах выше, чем в работе [5]. Так, при  $P = 25$  ГПа эти значения составляют соответственно  $S = 30 \pm 10$  и  $4 \pm 3$   $\mu\text{V/K}$ . В интервале 15–20 ГПа  $S$  в [5] даже меняет знак ( $S < 0$ ). Фактически, в [5] измерялась величина  $S = S(\text{I})f + S(\text{Pt})g$ , где  $S(\text{I})$  и  $S(\text{Pt}) = -5.3$   $\mu\text{V/K}$  [13] — значения термоэдс для иода и платины, а  $f$  и  $g$  — соответственно отношения перепадов температур в образце и в платиновых пластинах (используемых в качестве нагревателя и холодильника) к полной величине разности температур, измеряемой в эксперименте. Отсюда  $S(\text{I}) = Sg/f - S(\text{Pt})$ ; в [5] значения  $S(\text{I})$  определялись путем вычитания  $S(\text{Pt})$  из  $S$ , т. е. без учета распределения перепада температур между образцом и платиновыми пластинами. Схема опыта [5] с учетом относительно низкой теплопроводности Pt позволяет предположить, что  $g/f > 1$ , т. е. основной вклад в измеряемый термоэлектрический эффект вносит Pt, что и приводит к заниженным значениям  $S(\text{I})$  (так как  $S(\text{Pt}) < 0$ ). Проверка методики на образцах Bi не позволила авторам [5] выявить вклад Pt, который в данном случае действительно мал (по сравнению с  $S(\text{Bi}) = -70$   $\mu\text{V/K}$  [14]); для этой цели больше подходят образцы Ag, Au и Cu с низкими положительными значениями  $S = +1$   $\mu\text{V/K}$  [12,15]. Более детальному анализу методик измерения  $S$  предполагается посвятить отдельную работу.

Измерения  $MR$  были проведены при давлении 16 ГПа вблизи точки перехода полупроводник–металл, где иод становится узкощелевым полупроводником (рис. 1). Температурная зависимость  $R$  в этом состоянии имела активационный характер (рис. 2). Вычисленная из зависимости  $R(T)$  ширина запрещенной зоны составляет  $\sim 0.015$  eV. При комнатной температуре  $MR$  было меньше 0.01%. С понижением тем-

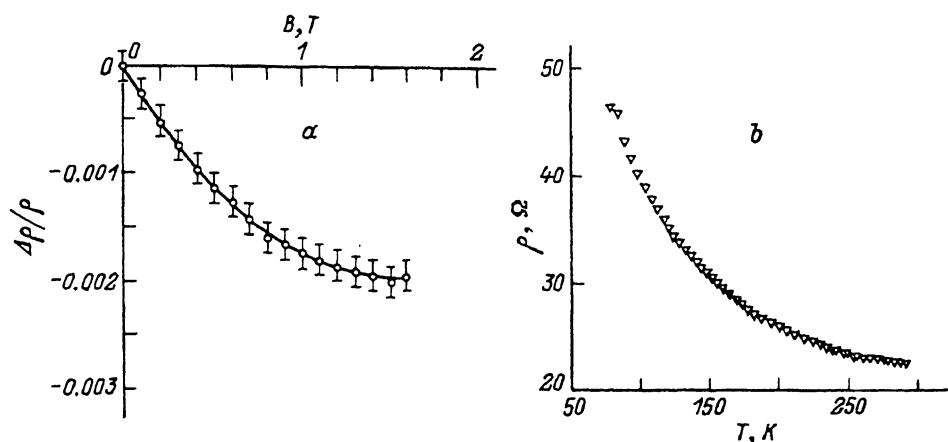


Рис. 2. Зависимости сопротивления образца иода при фиксированном давлении  $P = 16$  GPa от магнитной индукции при  $T = 77$  K (a) и от температуры (b).

пературы до  $T = 77$  K появился заметный эффект  $MR$  (рис. 2). Оказалось, что сопротивление иода уменьшается с ростом магнитного поля, т.е. наблюдается отрицательное  $MR$ . Полевая зависимость отрицательного  $MR$  при увеличении магнитного поля ( $B > 1$  T) стремилась к насыщению. Контрольные измерения  $MR$  в камере высокого давления при замыкании алмазных пуансонов между собой показали, что с точностью 0.01% эффект  $MR$  равен нулю. Таким образом, наблюдаемый эффект отрицательного  $MR$  связан именно с  $MR$  иода.

Измерения  $MR$  иода проводились также в металлической фазе при давлениях 20–25 GPa. Зависимости  $R(T)$  в этой области, как и в работах [1–3], имели положительный температурный коэффициент в интервале температур 77–300 K. Величина  $MR$  в металлической фазе была ниже 0.01% как при комнатной, так и при азотной температурах, что не позволило оценить даже знак эффекта.

### 3. Обсуждение результатов

В полупроводниковой и металлической фазах при давлениях до 20.6 GPa иод сохраняет исходную гранецентрированную орторомбическую структуру, в которой двухатомные молекулы связаны слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием в слои, параллельные плоскости  $bc$  [7,8]. Структура молекулярного кристалла у иода обусловлена, согласно [10], искажением решетки (шестикратное увеличение периода) вследствие взаимодействия  $p$ -орбиталей; результатом этого искажения является образование энергетической щели в  $p$ -зоне [10]. Высокое давление уменьшает ширину этой щели [10] и переводит иод в металлическое состояние (см. данные  $R(P)$  и  $S(P)$  настоящей работы и результаты исследования края поглощения [2,3]).

Отрицательное  $MR$  обычно наблюдается в полупроводниках с рыхлой кристаллической структурой, где положительный эффект  $MR$  мал в силу низкой подвижности носителей заряда [12]. Механизмы рассеяния, которые могут приводить к возникновению отрицательного  $MR$ ,

рассмотрены, например, в [12,16]. Полевые зависимости отрицательно-го  $MR$ , обусловленного разными механизмами рассеяния, имеют примерно один и тот же вид: в слабых полях — квадратичная зависимость от  $B$ , в сильных — эффект имеет тенденцию к насыщению [12]. Также ведет себя и  $MR$  иода (рис. 2). Пока трудно определить механизм рассеяния, приводящий к  $MR < 0$  в данном случае. Аналогом молекулярной фазы иода является аморфный селен, где также  $MR < 0$  [11]. При переходе Se в тригональную фазу ( $P > 6$  ГПа) подвижность дырок существенно возрастает и изменяется знак эффекта ( $MR > 0$ ) [11]. По-видимому, подвижность дырок в иоде является такой же низкой, как у аморфной фазы Se.

Кристаллическая структура иода претерпевает изменения под действием давления [7,8]. При  $P = 21$  ГПа происходит диссоциация молекул иода; образуется объемно-центрированная орторомбическая структура. Далее с ростом давления иод переходит в объемно-центрированную тетрагональную и гранецентрированную кубическую структуры вблизи 45 и 55 ГПа соответственно [7,8]. Таким образом, в интервале 21–25 ГПа экспериментальные данные относятся к объемно-центрированной орторомбической фазе иода. Видно, однако, что свойства двух структур в области металлической проводимости мало различаются (рис. 1 и 2).

Экспериментальные значения  $S$  для фазы высокого давления иода удовлетворительно согласуются с теоретической оценкой  $S = +10 \pm \pm 5 \mu\text{V}/\text{K}$ , полученной для объемно-центрированной тетрагональной решетки иода [6]. Из результатов расчета [6] следует, что эта фаза должна быть металлом  $p$ -типа. Ферми-поверхность дырок расположена в окрестности точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна и является анизотропной. Используя результаты измерений оптического отражения [4], авторы [6] оценили также время релаксации дырок и удельную электропроводность и показали, что эти величины примерно на порядок ниже, чем у щелочных металлов. Отсутствие заметного эффекта  $MR$  свидетельствует о вырождении дырок в металлической фазе высокого давления иода в соответствии с приведенными выше оценками [6]. Следует, однако, отметить, что результаты работы [6] получены для решетки, которую иод имеет при более высоких давлениях  $P > 45$  ГПа [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-2832).

### Список литературы

- [1] A.E. Balchan, H.G. Drickamer. J. Chem. Phys. **34**, 1948 (1961).
- [2] B.M. Riggelman, H.G. Drickamer. J. Chem. Phys. **38**, 11, 2721 (1963).
- [3] X. Дрикаммер. В кн: Твердые тела под высоким давлением /Под ред. В. Пола и Д. Варшауэра. Мир. М. (1966). С. 399.
- [4] K. Syassen, K. Takemura, H. Tups, A. Otto. Physics of Solids under Higher Pressure. Proc. Int. Symposium on the Physics of Solids under High Pressure / Ed. J.S. Schillind & R.N. Sheltin. North-Holland and Publishing Company. Amsterdam-N.Y.-Oxford (1982).
- [5] N. Sakai, K. Takemura, K. Tsuji. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 6, 1811 (1982).
- [6] Y. Natsume, T. Suzuki. Solod State Commun. **44**, 7, 1105 (1982).
- [7] S. Minomura. In: Localizat. and Metal-Insul. Transit. N.Y.-London (1985). P. 63.

- [8] K. Shimizu, T. Yamaushi, N. Tamitani, N. Takechita, M. Ishizuka, K. Amaya, S. Endo. *J. Supercond.* **7**, 6, 921 (1994).
- [9] M. Ross, A.K. McMahan. *Phys. Rev.* **B26**, 8, 4088 (1982).
- [10] J.P. Gaspard, F. Marinelli, A. Pellegatti. *Europhys. Lett.* **3**, 10, 1095 (1987).
- [11] В.В. Шенников, В.И. Осотов. *ФТТ* **37**, 2, 448 (1995).
- [12] К. Зеегер. *Физика полупроводников*. Мир. М. (1977). 616 с.
- [13] F.J. Blatt, P.A. Schwoeder, C.L. Foiles, D. Greig. *Thermoelectric Power of Metals*. Plenum Press. N.Y.& London (1973) Д.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойла, Д. Грейг. *Термоэлектродвижущая сила металлов*. Металлургия. М. (1980). 248 с.
- [14] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, N.M. Uliyanitskaya. *Hygh temp.-High Press.* **5**, 3, 261 (1973).
- [15] В.В. Шенников. *Расплавы* **2**, 2, 33 (1988).
- [16] С.А. Обухов. *Препринт ФТИ АН СССР*. 1991. № 1459. 1-21.