

Академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, А. А. СЕМЕРЧАН, Н. Н. КУЗИН,
Ю. А. САДКОВ

К ВОПРОСУ О МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ИОДА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

При нормальных условиях кристаллы иода имеют ромбическую ячейку с параметрами $d = 4,792 \text{ \AA}$, $b = 7,27 \text{ \AA}$, $c = 9,803 \text{ \AA}$, $Z = 8$. П. Бриджмен ⁽¹⁾ нашел, что при давлении ~ 13 кбар наблюдается скачок в объеме для иода, равный 2%. Авторы работы ⁽²⁾ исследовали этот переход рентгенографически под давлением и обнаружили, что при 10–20 кбар происходит перераспределение интенсивностей и слияние нескольких старых дифракционных линий и появление двух слабых новых. Они предположили, что пространственная группа $D_{2h}^{18} (C_{2mb})$ переходит в $D_{2h}^{15} (P_{cab})$. Удельное электросопротивление ρ иода при нормальных условиях меняется в пределах от $\sim 6,7 \cdot 10^7$ до $\sim 1,3 \cdot 10^9$ ом·см в зависимости от степени частоты образца ⁽³⁾.

В 1921 г. Бриджмен ⁽⁴⁾ впервые измерил сопротивление иода под давлением. Сопротивление образца уменьшалось от $1 \cdot 10^6$ ом при 1 атм до $35 \cdot 10^3$ ом при 12 кбар. В 1961 г. Р. Харрис и др. ⁽⁵⁾ измерили сопротивление иода при комнатной температуре до давления 400 кбар и ширину запрещенной зоны $\mathcal{E}q$ до давления 200 кбар. Они определили, что ρ иода при $P = 400$ кбар порядка $500 \cdot 10^{-6}$ ом·см, а $\mathcal{E}q$ в диапазоне давлений 40–200 кбар уменьшается от 1,1 до 0,2 эв. В том же году Балчан и Дрикамер ⁽⁶⁾ исследовали сопротивление иода под давлением до 400 кбар и нашли, что при 235 кбар и комнатной температуре ρ становится порядка $(60-120) \cdot 10^{-5}$ ом·см.

В более ранней работе Сачан, Видерхорн и Дрикамер ⁽⁷⁾ из экстраполяционных данных, полученных оптическим методом, определили, что при ~ 240 кбар исчезает оптическая энергетическая щель. В 1962 г. Ригглеман и Дрикамер ⁽⁸⁾ исследовали температурную зависимость сопротивления иода при 280–300 кбар и обнаружили, что при этих условиях сопротивление иода имеет положительный температурный коэффициент, изменяясь в $\sim 3,5$ раза в диапазоне температур от комнатной до 77°K . Авторы указывают на несовершенство использованной методики измерения сопротивления, которая не позволяет исключить сопротивление контактов из измеряемой величины. В 1963 г. ими же ^(9, 10) была исследована температурная зависимость иода под давлением от 40 до 240 кбар для двух ориентаций монокристалла ($\perp$ и $\parallel$ плоскости AC , в которой располагаются молекулы иода). Они обнаружили, что при 160–220 кбар $\mathcal{E}q$ становится равной 0, причем наблюдается некоторое расхождение результатов для двух ориентаций. В то время как в направлении $\perp AC$ при 160 кбар $\mathcal{E}q$ уже равна 0, в направлении $\parallel AC$ она составляет 0,11 эв, при 180 кбар — 0,06 эв и лишь при давлении 215–220 кбар становится равной 0. Металлическая проводимость в направлении $\parallel AC$ наблюдается при 235–240 кбар.

В 1966 г. Линч и Дрикамер ⁽¹¹⁾ в работе по рентгеноструктурному исследованию иода под давлением попытались двояко объяснить появление металлической проводимости в плоскости AC . В первом случае предполагается, что молекулы иода сохраняют свою идентичность и металлическая проводимость появляется в результате перекрытия зон. При втором пред-

положении молекулы иода диссоциируют выше 220 кбар и металлическая проводимость обусловлена тем, что зона проводимости ($5P$ зона) заполнена только на $5/6$.

Появление металлической проводимости в направлении $\perp AC$, причем при меньшем давлении, чем в самой плоскости, объяснить значительно труднее из-за сравнительно большого межплоскостного расстояния. Авторы не обнаружили фазового превращения при 10–20 кбар. На их рентгенограммах очень четкими из множества линий были лишь две линии с индексами (020) и (112). Если верно предположение С. С. Кабалкиной, Т. Н. Колобязиной и Л. Ф. Верещагина⁽²⁾, оси молекул иода при полиморфном превращении должны выходить из плоскости AC и это может пролить свет на появление металлической проводимости в направлении $\perp AC$.

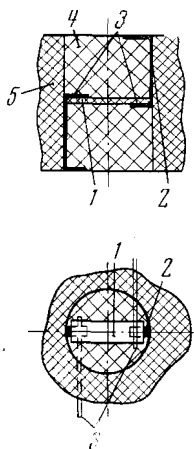


Рис. 1. Ячейка для измерения сопротивления иода: 1 — образец; 2, 3 — медные вводы; 4 — хлористое серебро; 5 — катодит

В настоящей работе была исследована температурная зависимость сопротивления иода в диапазоне температур от комнатной до 77° К при давлении начала металлизации иода. Измерения были сделаны с помощью аппарата высокого давления, имеющего значительный рабочий объем ($\sim 0,25 \text{ см}^3$)⁽¹²⁾ (см. рис. 1), т. е. в условиях большей гидростатики, чем в предыдущих работах^(5–10), проведенных в тонкой пленке. Сопротивление образца измерялось методом четырех зондов, позволяющим полностью исключить влияние контактного сопротивления на измеряемую величину. Рабочий ток к образцу подводился через пуансоны и медные контакты 2. Потенциальные зонды 3 выводились с помощью специальных электровыводов из камеры высокого давления через систему уплотнения, что повлекло за собой изменение градуировочной кривой аппарата по давлению в сторону больших усилий вследствие изменения условий истечения системы уплотнения. Падение напряжения измерялось на потенциометре постоянного тока Р37.

Исследуемый под подвергался очистке путем многократной возгонки в вакууме. Для изготовления образца, имеющего размеры $\sim 0,2 \times 0,8 \times 3 \text{ мм}^3$, выбирались монокристаллы в виде пластинок с длинной осью в плоскости AC .

Исследование зависимости ширины запрещенной зоны $\mathcal{E}_g$ было проведено нами в ранее опубликованной работе⁽¹³⁾. С учетом разницы в оценке давлений наши данные находятся в удовлетворительном согласии с данными^(5, 10).

В камере создавалось давление 161–185 кбар по шкале Балчана и Дрикамера⁽¹⁴⁾ или 135–138 кбар по нашей шкале⁽¹⁵⁾, что соответствует началу и концу полиморфного превращения в свинце. Позднее Дрикамер⁽¹⁶⁾ внес поправку в величину реперной точки свинца (128–132 кбар).

Попутно нами снималась кривая зависимости от давления сопротивления иода при комнатной температуре (рис. 2), которая очень сходна с аналогичными кривыми других авторов^(5, 6, 10).

Нами учитывалось, что для полупроводников характерно явление дрейфа сопротивления во времени при приложении давления, особенно при заторможенном полиморфном превращении⁽¹⁷⁾.

Сопротивление образца измерялось при комнатной температуре, после охлаждения до 77° К и вновь при комнатной температуре, т. е. проверялась обратимость изменения сопротивления. Было обнаружено, что при давлении, соответствующем началу полиморфного превращения в свинце (135 кбар), сопротивление иода уменьшается в 1,1 раза в исследуемом диапазоне температур, причем при отогреве не возвращается к исходной

величине. При давлении, соответствующем концу полиморфного превращения в свинце (138 кбар), сопротивление иода уменьшается в 1,35 раза, а при нагреве оно принимает исходное значение.

Таким образом, в результате тщательно проведенного нами исследования было подтверждено, что при давлении 135–138 кбар иод приобретает металлическую проводимость.

Вышеуказанным методом нельзя точно определить удельное электросопротивление иода при этом давлении. Однако, сравнивая сопротивление образцов иода с сопротивлением реперных металлов Bi, Pb, имеющих примерно одинаковые размеры, можно оценить ρ иода $\sim 10^{-4}$ ом·см.

В последнее время большой интерес вызывает проблема получения при очень высоких давлениях металлического водорода, который, возможно, метастабилен при нормальных условиях, являясь сверхпроводником с высокой критической температурой T_k ⁽¹⁸⁾.

В связи с изложенным выше представляют несомненный интерес аналоговые исследования элементов, которые, формируясь при нормальных условиях в молекулярные кристаллы, переходят в металлическое состояние при сравнительно невысоких, уже достижимых в настоящее время давлениях. Одним из немногих, если не единственным, таким веществом является иод.

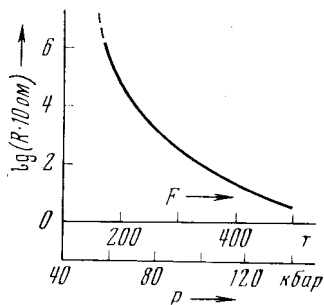


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления иода от давления при комнатной температуре

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Подольск. р-на Моск. обл.

Поступило
20 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. W. Brydgmán, Phys. Rev., 48, 893 (1935). ² С. С. Кабалкина, Т. Н. Колобянина, Л. Ф. Верещагин, ДАН, 172, 313 (1967). ³ М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, 1952. ⁴ P. W. Brydgmán, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 56, 126 (1921). ⁵ R. E. Harris, R. J. Vaisnis et al., Progress in very High Pressure Research, N. Y., 1961. ⁶ A. S. Balchan, H. G. Drickamer, Chem. Phys., 34, 1948 (1961). ⁷ H. L. Suchan, S. Wiederhorn, H. G. Drickamer, ibid., 31, 355 (1959). ⁸ B. M. Riggelman, H. G. Drickamer, ibid., 37, 416 (1962). ⁹ B. M. Riggelman, H. G. Drickamer, ibid., 38, 2721 (1963). ¹⁰ H. G. Drickamer, Science, 142, 1429 (1963). ¹¹ R. W. Linch, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 45, 1020 (1966). ¹² Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан и др., ДАН, 183, № 3 (1968). ¹³ Н. Н. Кузин, А. А. Семерчан и др., ДАН, 147, 78 (1962). ¹⁴ A. S. Balchan, H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instr., 32, № 3 (1961). ¹⁵ Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан и др., ДАН, 191, № 3 (1970). ¹⁶ H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instr., 41, № 11, 1667 (1970). ¹⁷ А. А. Семерчан, Н. Н. Кузин и др., ДАН, 152, 1079 (1963). ¹⁸ Л. Ф. Верещагин, Р. Г. Архипов, Природа, № 3 (1972).