

Динамика фазового перехода диэлектрик–проводник, инициированного высоким давлением в галогенидах аммония

Г.В. Тихомирова, А.Н. Бабушкин

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия*

E-mail: Galina.Tikhomirova@usu.ru

Статья поступила в редакцию 1 июня 2004 г.

Проведено сравнительное исследование влияния высоких давлений (15–50 ГПа) на проводимость галогенидов аммония NH_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) при температурах 77 К и выше. Обнаружен фазовый переход, возникающий под действием высокого давления, который проявляется в резком (скачкообразном) изменении сопротивления на несколько (более трех) порядков и сопровождается гистерезисом, характерным для фазовых переходов I рода. Значения давления P_{c1} коррелируют с плотностью материала и составляют приблизительно 40, 27 и 15 ГПа для NH_4F , NH_4Cl и NH_4Br соответственно. Времена релаксации сопротивления сильно зависят от давления: в области перехода время релаксации значительно увеличивается (от нескольких часов до суток). При давлениях, значительно выше P_{c1} , оно составляет несколько минут.

Проведено порівняльне дослідження впливу високих тисків (15–50 ГПа) на провідність галогенідів амонію NH_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) при температурах 77 К і вище. Виявлено фазовий перехід, який виникає під дією високого тиску, що виявляється в різкій (стрибкоподібній) зміні опору на декілька (більш трьох) порядків і супроводжується гистерезисом, характерним для фазових переходів I роду. Значення тиску P_{c1} корелюють із щільністю матеріалу і складають приблизно 40, 27 і 15 ГПа для NH_4F , NH_4Cl і NH_4Br відповідно. Часи релаксації опору сильно залежать від тиску: в області переходу час релаксації значно збільшується (від декількох годин до доби). При тисках, значно вище P_{c1} , воно складає кілька хвилин.

PACS: 81.40.Vw, 72.80.–r, 72.60.+g

1. Введение

Галогениды аммония являются аналогами галогенидов щелочных металлов, в которых подробно изучены структурные переходы при высоких давлениях, изменения при них оптических и электрических свойств, в том числе и появление металлоподобных состояний [1–4]. В галогенидах аммония роль щелочного металла выполняет ион $(\text{NH}_4)^+$. Фазовая диаграмма галогенидов аммония представляет собой уникальное сочетание как фаз, характеризующихся динамическим ориентационным беспорядком (фазы I и II), так и фаз с различными типами ориентационного упорядочения ионов аммония – «антиферромагнитным» (фаза III) и «ферромагнитным» (фаза IV). Богатство фазовой диаграммы и ряд особенностей ориентационных фазовых

переходов и динамики решетки вызывают интерес к изучению этих материалов (см., например, [5]). Структурные исследования этих материалов проводили при давлениях до 9 ГПа [6–8]. Измерения проводимости, наряду с данными структурных и оптических исследований, дают информацию о возникновении и динамике фазовых переходов, изменениях электронной структуры. Изучение явлений переноса может дать существенную информацию о критических явлениях при высоких давлениях [9,10]. Цель настоящей работы – сравнительное исследование влияния высоких давлений (15–50 ГПа) на величину и время релаксации проводимости галогенидов аммония NH_4X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) в интервале температур от 77 К.

2. Методика эксперимента

Измерения проводили в камере высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа «закругленный конус–плоскость», изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» [11,12]. Эти наковальни хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу. Сопротивление короткозамкнутых наковален составляет 7–12 Ом и слабо изменяется с температурой. Метод оценки давлений с использованием данных о механических свойствах сжимаемого материала, алмаза и геометрии наковален опробован на значительной группе материалов в широком диапазоне температур и давлений и описан в [3,4,13,14]. Используемая методика позволяет изучать один и тот же образец при последовательном увеличении и снижении давления, а также выдерживать его под нагрузкой длительное время. Исследованные образцы, полученные сжатием в КВД, имели диаметр $\sim 0,2$ мм и толщину 10–30 мкм. Измерения проводили в линейной части вольт-амперной характеристики. Напряжение на образцах для исключения электрического пробоя не превышало 10 мВ. В связи с тем, что собственное сопротивление измерительной схемы было около 100 МОм, измеряли образцы, сопротивление которых не превышало 10 МОм. Температуру КВД регистрировали термопарой медь-константан.

3. Общие закономерности поведения сопротивления галогенидов аммония под действием высоких давлений

Во всех исследованных галогенидах аммония наблюдается гистерезис сопротивления в зависимости от давления (рис. 1). При низких давлениях сопротивление исследованных материалов превышает 10 МОм. При некотором критическом давлении P_{c2} сопротивление исследованных галогенидов аммония резко (скачком) уменьшается. При последующем уменьшении давления наблюдается обратный переход в состояние с высоким сопротивлением при критическом давлении $P_{c1} < P_{c2}$. (Аналогичный резкий (скачкообразный) переход наблюдается на температурных зависимостях сопротивления R при давлениях вблизи критического (рис. 2).) Гистерезис наблюдается также на температурных зависимостях сопротивления. Величина петли барического и температурного гистерезисов сопротивления уменьшается с ростом числа циклов приложения и снятия давления и/или длительности выдержки под давлением. Это показывает, что для достижения стабильного состояния изучаемых галогенидов аммония необходима достаточно длительная обработка высо-

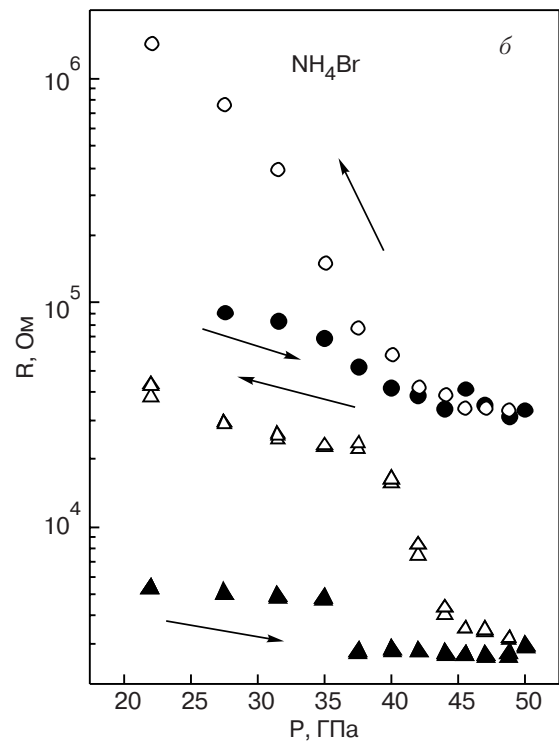
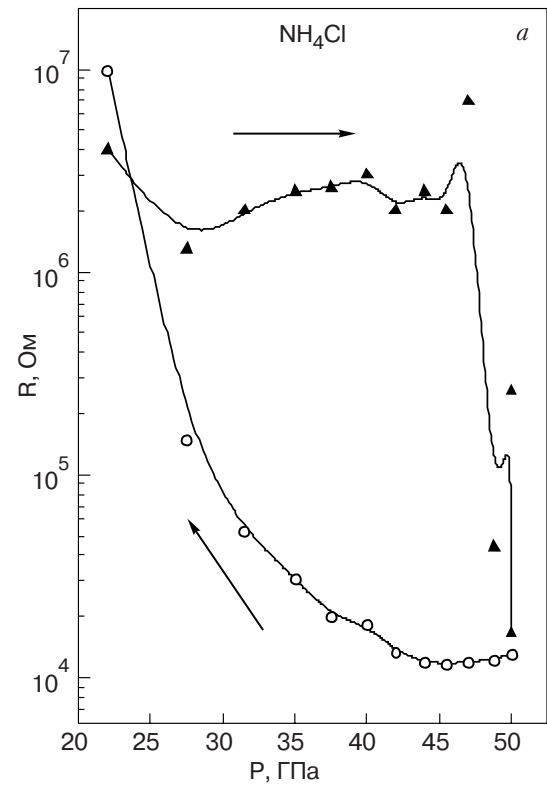


Рис. 1. Барические зависимости сопротивления NH_4Cl (а) и NH_4Br (б) при комнатной температуре: кружки — первоначальное увеличение и уменьшение давления, треугольники — после длительной выдержки образца под давлением.

ким давлением, причем иногда статической выдержки при фиксированном давлении оказывается недостаточно и требуется несколько последовательных циклов увеличения–уменьшения давления.

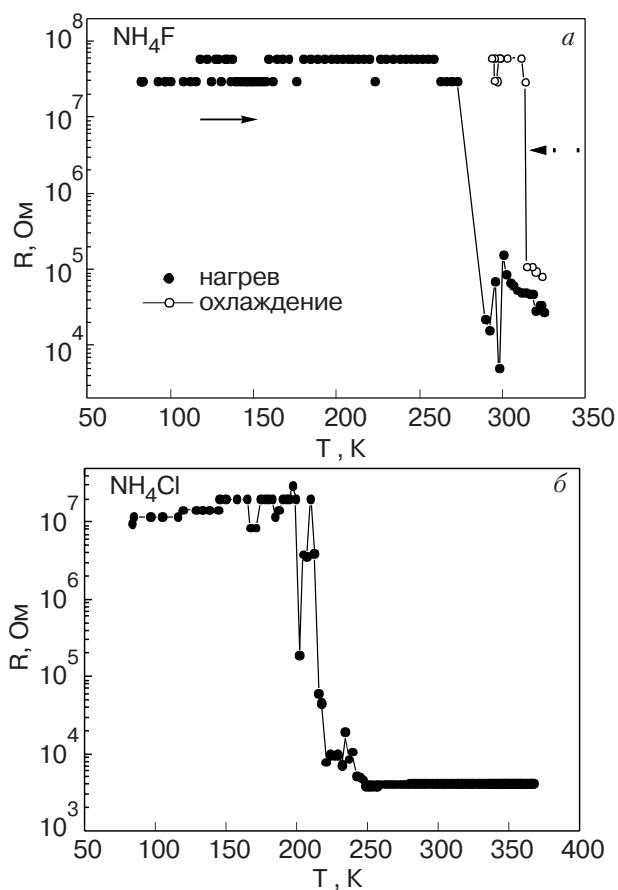


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления NH_4F при давлении 50 ГПа (а) и NH_4Cl при $P = 27$ ГПа (б).

Наблюдается корреляция между временем необходимой предварительной обработки давлением и плотностью материала (атомного веса галогенов F, Cl и Br). Критическое давление перехода «диэлектрик — низкоомное состояние» в галогенидах аммония уменьшается с ростом атомного веса галогена.

Обнаружено, что времена релаксации электросопротивления образцов при изменении давления зависят от приложенного давления. Вблизи давлений перехода низкоомное — высокоомное (более 100 МОм) состояние времена релаксации существенно увеличиваются.

При давлениях $P > P_{c1}$ (в области проводящей фазы) наблюдаются особенности на температурных и барических зависимостях сопротивления, указывающие на возникновение промежуточных состояний. Все три галогенида аммония при давлениях выше P_{c1} (после предварительной выдержки под давлением) переходят в состояние, характеризующееся ростом сопротивления с температурой. Ниже приведены особенности поведения электросопротивления для каждого из трех исследованных материалов.

Фторид аммония

При первоначальном приложении давления при комнатной температуре образцы NH_4F переходят в состояние с сопротивлением менее 10^7 Ом только при $P = P_{c2} \approx 50$ ГПа, причем требуется длительная (порядка месяца) выдержка под давлением. На рис. 2,а представлены зависимости $R(T)$ образца NH_4F для $P = 50$ ГПа при нагреве и охлаждении. Видно, что при $77 \text{ K} < T < 270 \text{ K}$ сопротивление превышает 30 МОм. При повышении температуры сопротивление скачком уменьшается минимум на три порядка. При последующем охлаждении образец снова переходит в высокоомное состояние, однако при несколько больших температурах. Дополнительная выдержка образца под давлением 50 ГПа приводит к дальнейшему уменьшению R (до десятков Ом). При давлениях ~ 40 ГПа образцы NH_4F переходят в состояние с мегаомным сопротивлением вне зависимости от предыстории образца.

Для температурных зависимостей сопротивления NH_4F характерно наличие гистерезиса, что связано, как будет показано, с большими временами релаксации. При нагреве зависимости $R(T)$ имеют металлоподобный характер вплоть до некоторой критической температуры T_{c1} , далее сопротивление практически не меняется. При охлаждении критическая температура T_{c2} практически постоянна. Длительная (несколько недель) выдержка под давлением приводит к исчезновению гистерезиса, и проводимость становится металлоподобной во всем исследованном температурном диапазоне (см. [15]).

Хлорид аммония

Образцы NH_4Cl при первоначальном вводе давления переходят в состояние с сопротивлением менее 10^7 Ом только после выдержки порядка недели под давлением 50 ГПа. При выдержке при более низком давлении (44 ГПа) время, необходимое для перехода образца в состояние с высокой проводимостью, увеличивается до 17–20 дней. Именно из-за большого времени установления стационарной проводимости NH_4Cl (так же, как и для NH_4F) не удастся точно определить критическое давление P_{c2} , при котором происходит переход из высокоомного (больше 10^7 Ом) в проводящее состояние. Обратный переход в высокоомное состояние при уменьшении давления происходит при $P_{c1} \approx 25\text{--}27$ ГПа вне зависимости от предыстории образца.

При давлениях вблизи критических аналогичный резкий (скачкообразный) переход наблюдается и на зависимости $R(T)$ образцов NH_4Cl (рис. 2,б). Скачок сопротивления более чем на 3 порядка указывает на существование фазового перехода. Немонотонности (скачки) сопротивления вблизи перехода

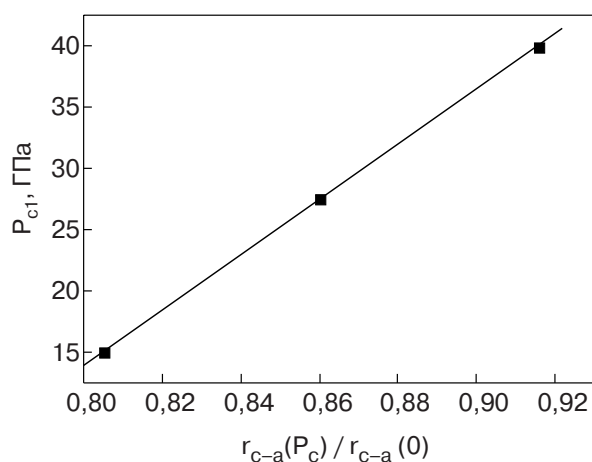


Рис. 3. Зависимость критического давления от расстояния катион–анион.

связаны с неоднородностью (поликристаллической структурой) образца и вызваны, по-видимому, процессами неоднородного уплотнения структуры под давлением.

Таким образом, наблюдаемый переход NH_4Cl (как и NH_4F) из высокоомного в низкоомное состояние при изменении давления сопровождается гистерезисом, характерным для фазовых переходов I рода. Размер петли гистерезиса зависит от длительности выдержки при различных давлениях и, очевидно, связан с большими временами релаксации проводимости.

В области существования проводящей фазы наблюдается температурный гистерезис сопротивления, исчезающий (как и для NH_4F) после длительной выдержки образца под давлением. В первых циклах увеличения–уменьшения давления температурные зависимости сопротивления имеют активационный характер. После длительной выдержки образцов под давлением (два месяца) температурный коэффициент сопротивления меняет знак.

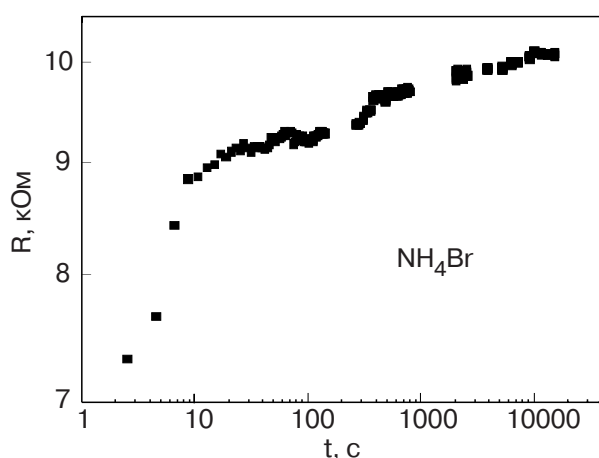


Рис. 4. Изменение сопротивления NH_4Br от времени после уменьшения давления от 27 до 22 ГПа.

При снижении давления до величин, близких к 27 ГПа, вид зависимостей $R(T)$ заметно меняется. Общим для них, независимо от времени предварительной обработки давлением, является минимум $R(T)$ при некоторой критической температуре (см. [15], рис. 3, 4). Ниже этой температуры сопротивление имеет активационный характер, при более высоких температурах – положительный температурный коэффициент сопротивления, т.е. наблюдается переход «полупроводник–металл».

Концентрация носителей заряда в состоянии с положительным температурным коэффициентом сопротивления, оцененная из измерений термоэдс, не превышает 10^{27} м^{-3} , что на два порядка меньше концентрации электронов в металлах. Знак термоэдс во всем исследованном интервале давлений в области металлоподобной проводимости не меняется и указывает на проводимость n -типа.

Бромид аммония

В отличие от фторида и хлорида аммония сопротивление NH_4Br не превышает 1–2 МОм уже при давлениях $P \sim 15$ ГПа. Результаты измерения $R(P)$ в первом цикле увеличения–уменьшения давления (кружки) и после длительной выдержки образца под высоким давлением (треугольники) приведены на рис. 1, б. Видно, что в первом цикле при изменении давления от 15 до 30 ГПа сопротивление уменьшается, по крайней мере, на 2 порядка. При дальнейшем росте давления сопротивление изменяется незначительно. После длительной выдержки под давлением на зависимости $R(P)$ при $P \sim 40$ ГПа появляется особенность, указывающая на возникновение нового состояния образца.

Отметим тот факт, что при уменьшении давления сопротивление NH_4Br оказывается больше, чем при его увеличении, т.е. эффект противоположен наблюдаемому в NH_4F и NH_4Cl . Для всех барических зависимостей сопротивления NH_4Br характерно уменьшение ширины петли гистерезиса при $P > 40$ ГПа, а также заметное увеличение R при меньших давлениях.

Что касается давлений P_{c1} и P_{c2} перехода между высокоомным и низкоомным состояниями, то, очевидно, что P_{c1} меньше, чем нижняя граница наших измерений 15 ГПа. Давление P_{c2} определить не удалось из-за резкого роста времени установления сопротивления в диапазоне давлений 15–22 ГПа.

Зависимости $R(T)$ NH_4Br имеют положительный температурный коэффициент сопротивления при 77–300 К. При давлениях 40–44 ГПа обнаружены особенности, указывающие на переход образца в иное состояние. Заметим, что и температурные, и барические зависимости электропроводности бро-

мида аммония существенно отличаются от аналогичных зависимостей для других галогенидов аммония. Подобные особенности были ранее обнаружены и для других бромидов щелочных металлов [2].

Приведенные результаты показывают, что во всех исследованных галогенидах аммония наблюдается фазовый переход между состояниями с высоким и низким сопротивлением. На рис. 3 приведена зависимость критического давления P_{c1} от расстояния катион-анион r_{c-a} при соответствующем давлении. Это расстояние рассчитывалось по универсальному уравнению состояния Шлоссера, Ферранте и Винета ([16], формула (2.44)), дающему зависимость относительного объема V/V_0 от P . Расстояние катион-анион r_{c-a} считалось равным $(V/V_0)^{1/3}$. Зависимость $r_{c-a}(P_c)$ оказалась линейной, что показывает, что во всех трех материалах это переходы одного и того же типа.

4. Релаксация проводимости в галогенидах аммония

Главной трудностью при измерениях сопротивления галогенидов аммония в зависимости от давления или температуры является наличие больших времен релаксации. Без учета этого обстоятельства результаты измерений могут быть сильно искаженными. Длинновременная релаксация сопротивления оказалась особенно существенной вблизи критических давлений.

Релаксация сопротивления вблизи перехода из высокоомного в низкоомное состояние характеризуется, как правило, двумя временами. На рис. 4 показана динамика изменения сопротивления образца NH_4Br во времени после понижения давления от 27 до 22 ГПа. Видно, что изменение сопротивления происходит с двумя резко различными временами. Короткое время составляет несколько секунд, длинное – часы (или даже дни). Длинное время может меняться в зависимости от времени предварительной выдержки образца под давлением и величины приложенного давления (от того, насколько приложенное давление превышает критическое). При давлениях значительно выше P_{c1} время релаксации составляет несколько минут.

При давлениях существенно выше P_{c1} релаксация проводимости NH_4Cl и NH_4Br происходит по экспоненциальному закону вида:

$$R(t) = R_s + A \exp(-t/\tau),$$

где $R(t)$ – сопротивление в момент времени t , R_s – стационарное значение сопротивления, τ – характерное время релаксации, A – коэффициент.

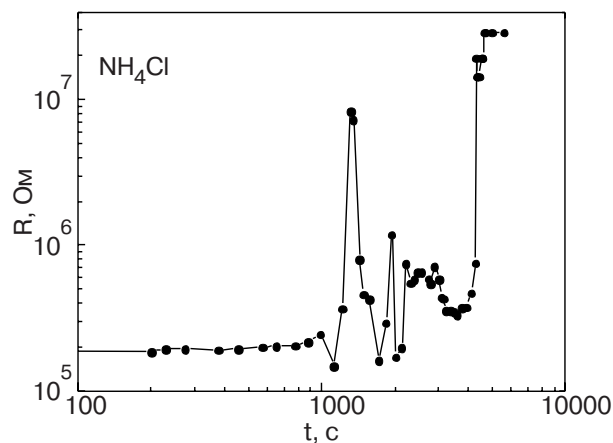


Рис. 5. Зависимость сопротивления NH_4Cl от времени после уменьшения давления от 35 до 27,5 ГПа.

При приближении к критическому давлению релаксация сопротивления становится существенно неэкспоненциальной и немонотонной (рис. 5).

На рис. 6 представлены барические зависимости времени релаксации проводимости τ для NH_4Cl и NH_4Br . Видно, что вблизи давления P_{c1} время ре-

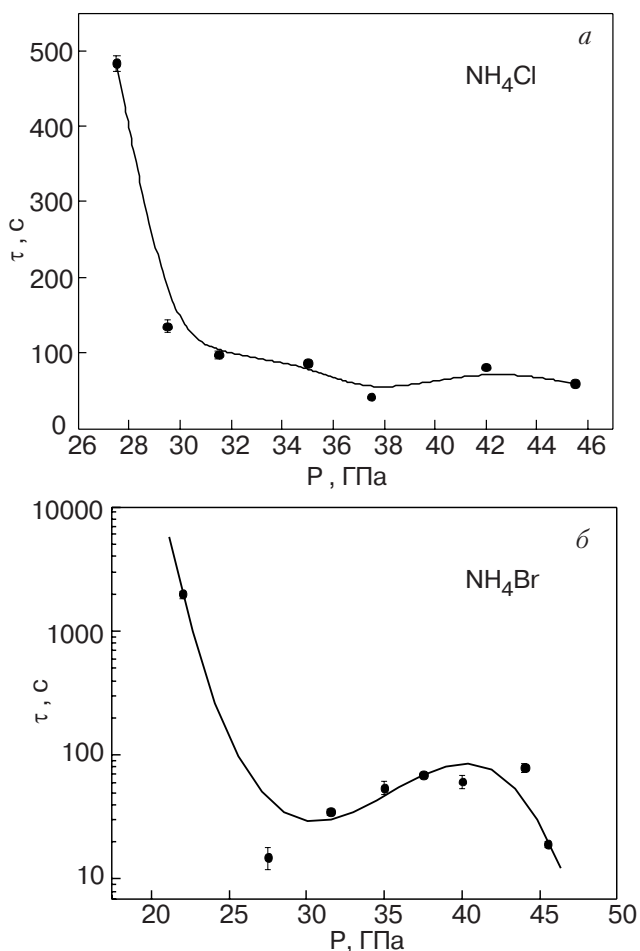


Рис. 6. Барическая зависимость времени установления проводимости после уменьшения давления для образцов NH_4Cl (а) и NH_4Br (б).

лаксации заметно увеличивается. Зависимость $\tau(P)$ для бромида аммония обнаруживает также особенность вблизи 40 ГПа, которая коррелирует с особенностями барических и температурных зависимостей сопротивления.

5. Заключение

В галогенидах аммония NH_4X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) обнаружен фазовый переход, возникающий под действием высокого давления. Переход проявляется в резком (скачкообразном) изменении сопротивления на несколько (более трех) порядков и сопровождается гистерезисом, характерным для фазовых переходов I рода. Значения P_{c1} коррелируют с плотностью материала (с расстоянием катион–анион) и составляют 40, 25–27 и 15 ГПа для NH_4F , NH_4Cl и NH_4Br соответственно. Аналогичный скачкообразный переход наблюдается на температурных зависимостях сопротивления при давлениях, вблизи критического. Времена релаксации сопротивления существенно зависят от давления: в области перехода время релаксации сильно увеличивается (от нескольких часов до суток). При давлениях значительно выше P_{c1} оно составляет несколько минут.

Немонотонность $R(T)$, уменьшающаяся при увеличении времени предварительной выдержки образца под давлением, указывает на существование промежуточных (метастабильных) состояний. Подобно галогенидам щелочных металлов, все исследованные галогениды аммония при давлениях выше P_{c1} и некоторой выдержке под давлением переходят в состояние, характеризующееся ростом сопротивления с температурой.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ–Урал № 01-03-96494 и программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (грант №ЕК-005-X1) Американского фонда гражданских исследований (CRDF), Министерства образования РФ и Правительства Свердловской области в рамках Уральского научно-образовательного центра «Перспективные материалы».

1. L.F. Vereschagin, E.N. Yakovlev, and B.V. Vinogradov, *JETF Lett* **20**, 540 (1975).
2. А.Н. Бабушкин, Г.В. Бабушкина, *Физика и химия обработки материалов* **3**, 19 (1996).
3. A.N. Babushkin, G.V. Babushkina, and O.A. Ignatzenko, *Proc. IHPS3, Warsaw*, 13–16 September 1999, W. Lojkowski (ed.), *J. High Pressure School* **1**, 32 (1999).
4. Я.Ю. Волкова, Г.В. Бабушкина, А.Н. Бабушкин, *Метастабильные состояния и фазовые переходы, Сб. научных трудов Ин-та теплофизики УрО РАН*, Вып. 5, 198 (2001).

5. Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*, Мир, Москва (1982).
6. A.M. Heyns, K.R. Hirsh, and W.P. Holzapfel, *J. Chem. Phys.* **73**, 105 (1980).
7. А.М. Балагуров, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков, В.А. Соменков, *ФТТ* **40**, 142 (1998).
8. A.M. Balagurov, B.N. Savenko, D.P. Kozlenko, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov, and S. Hull, *Physica* **265**, 92 (1999).
9. В. Пол, Д. Варшауэр, *Твердые тела под высоким давлением*, Мир, Москва (1966).
10. В.В. Щенников, *ФММ* **67**, 93 (1989).
11. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Т.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, *Письма в ЖЭТФ* **16**, 240 (1972).
12. L.F. Vereschagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.J. Alaeva, and V.P. Sakun, *High Temperatures, High Pressures* **6**, 99 (1974).
13. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, and F.F. Gavrilov, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 8659 (1993).
14. A.N. Babushkin, Y.A. Kandrina, O.L. Kobeleva, S.N. Schkerin, and Y.Y. Volkova, *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, H.D. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, and J.L. Yarger (eds.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht–New York–London (2001), p. 131.
15. G.V. Tikhomirova and A.N. Babushkin, *Defect and Diffusion Forum* **208–209**, 271 (2002).
16. С.С. Бацапов, *Структурная химия. Факты и зависимости*, Диалог–МГУ, Москва (2000).

Dynamics of high-pressure induced insulator–conductor phase transition in ammonium halides

G.V. Tikhomirova and A.N. Babushkin

Comparative studies of the effect of high pressures on the conductivity of ammonium halides NH_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) at temperatures above 77 K are presented. High-pressure phase transitions are observed which make themselves evident in a sharp change of the conductivity by several orders of magnitude at some critical pressures P_c and a hysteresis typical of the I kind phase transitions. The P_{c1} values correlate with the material density being approximately 40, 27 and 15 GPa for NH_4F , NH_4Cl and NH_4Br , respectively. The relaxation times of the conductivity with varying pressure are estimated. It is found that the relaxation times at pressures close to the critical ones are much larger (hours to days) than at $P > P_{c1}$ (minutes).