

PACS: 81.40.Vw, 72.80.-r, 72.60.+g

Г.В. Тихомирова, А.Н. Бабушкин

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОКРЕСТНОСТИ
ИНДУЦИРОВАННЫХ ДАВЛЕНИЕМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ.
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ

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

Исследованы зависимости от времени электропроводности образцов NH_4X ($X = F, Cl, Br$), находящихся в проводящих состояниях. При давлениях, существенно превышающих давления перехода в проводящие состояния, сопротивление меняется во времени по экспоненциальному закону. Характерные времена релаксации составляют десятки секунд. В окрестности переходов наблюдаются существенные отклонения от монотонности.

Цель работы – изучение влияния высоких давлений (15–50 GPa) и температуры (77–400 K) на релаксационные процессы в галогенидах аммония NH_4X ($X = F, Cl, Br$) при давлениях вблизи перехода в проводящее состояние.

Измерения проводили с использованием камер высокого давления с алмазными наковальнями типа закругленный конус–плоскость, изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо». Детали методики эксперимента приведены, например, в [1–4].

В поликристаллических образцах галогенидов аммония обнаружены индуцированные давлением переходы в проводящее состояние (сопротивление образца менее 10 M Ω), которые проявляются в резком изменении сопротивления на несколько порядков и сопровождаются барическим гистерезисом [5,6].

Переходы галогенидов аммония в инициированные давлением состояния с высокой проводимостью значительно затянуты во времени. Это создает одну из основных проблем в исследованиях при высоких давлениях. Без учета данного обстоятельства результаты измерений могут быть ошибочны. Заметим, что при структурных исследованиях фактор времени практически всегда остается вне зоны внимания экспериментаторов.

Релаксационные процессы сопротивления R вблизи переходов галогенидов аммония из высокоомного в проводящее состояние хорошо описываются (коэффициент корреляции ~ 0.95) соотношением

$$R(t) = R_s + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1)$$

и характеризуются двумя временами τ (рис. 1, 2).

Так, для NH_4Br после смены давления в течение нескольких секунд сопротивление изменяется быстро (рис. 1, пунктирная линия), а дальнейший медленный его рост наблюдается на протяжении нескольких суток (рис. 1, штриховая линия). Для NH_4Cl ситуация иная (рис. 2). Для NH_4F времена релаксации настолько велики, что стационарное состояние достигается по истечении нескольких месяцев выдержки образца под давлением. При проведении экспериментов учитывали возможное влияние флуктуаций температуры, дрейфа нуля приборов и других факторов на полученные результаты.

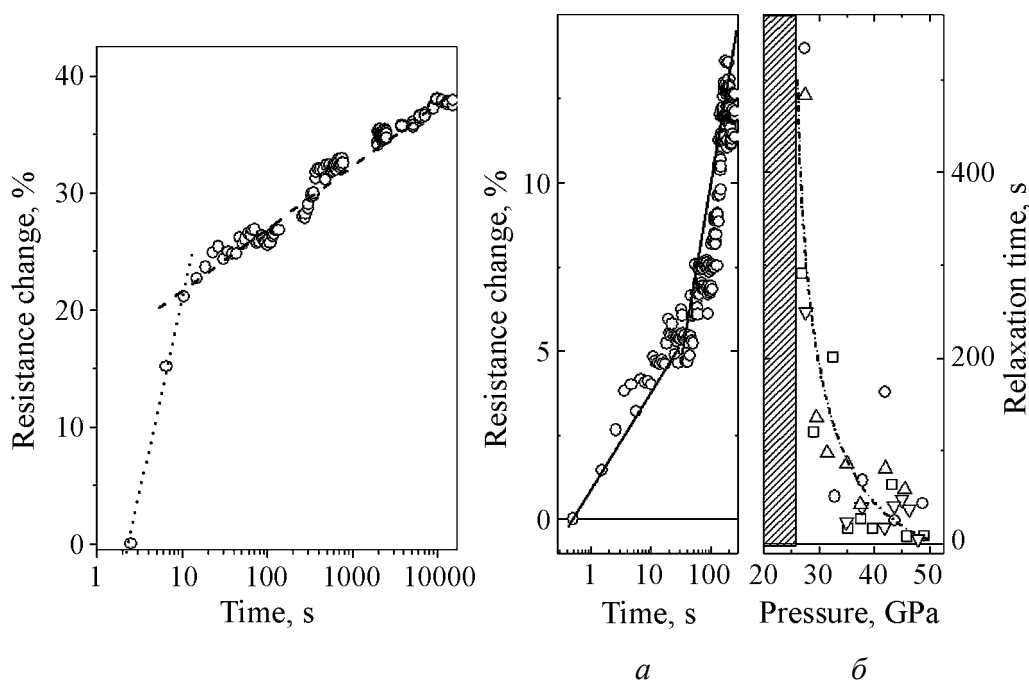


Рис. 1. Зависимость сопротивления от времени для бромида аммония после смены давления от 27 до 22 GPa

Рис. 2. Типичная зависимость сопротивления от времени для хлорида аммония после смены давления от 34 до 32 GPa (а) и барическая зависимость времени релаксации (б). Заштрихованная область – состояния с сопротивлением выше 10 МΩ. Символами обозначены результаты для различных образцов

При снижении давления и приближении к давлению превращения времена релаксации значительно возрастают, точность описания релаксационных процессов соотношением (1) снижается.

Время, необходимое для перехода образца в проводящее состояние под действием давления, убывает в ряду $\text{NH}_4\text{F} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{Br}$ (рис. 3) и коррелирует с ионным радиусом катиона. Если NH_4Br переходит в проводящее

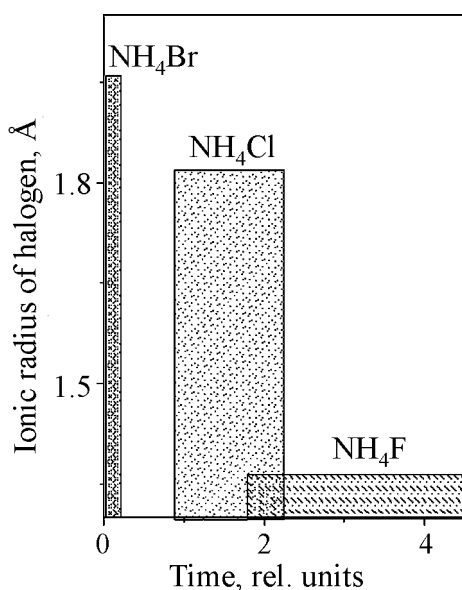


Рис. 3. Корреляция времени, необходимого для формирования в образце проводящего состояния, и ионного радиуса катиона

состояние через несколько минут после нагружения, то для такого же перехода NH₄F необходима выдержка под давлением до нескольких месяцев.

Выявленные особенности переходов галогенидов аммония коррелируют с данными, полученными ранее для галогенидов щелочных металлов [2]. То есть механизмы, вызывающие возникновение проводящих состояний в галогенидах щелочных металлов и аммония, одинаковы.

Работа выполнена при частичной поддержке программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» Минобрнауки РФ, Правительства Свердловской области и CRDF (грант ЕК-005-00-Х1) в рамках Уральского научно-образовательного центра «Перспективные материалы».

1. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temperatures–High Pressures **6**, 499 (1974).
2. А.Н. Бабушкин, Г.В. Бабушкина, ФХОМ № 3, 19 (1996).
3. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8659 (1993).
4. A.N. Babushkin, Y.A. Kandrina, O.L. Kobeleva, S.N. Schkerin, 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, J.L. Yarger (eds.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht–New York–London (2001), p. 131.
5. G.V. Tikhomirova, A.N. Babushkin, Defect and Diffusion Forum **208–209**, 271 (2002).
6. G.V. Tikhomirova, A.N. Babushkin, Phys. Status Solidi **B235**, 337 (2003).

G.V. Tikhomirova, A.N. Babushkin

RELAXATION EFFECTS AT PRESSURE INDUCED PHASE TRANSITIONS. AMMONIUM HALIDES RESISTANCE

The time dependences of resistance of the conducting states of NH₄X (X = F, Cl, Br) was studied. At the pressures essentially exceeding pressures of transition to conducting states the resistance varies with time exponentially. Typical relaxation times exceed tens seconds. In the vicinity of transitions essential deviations from monotony are observed.

Fig. 1. Time dependence of resistance for ammonium bromide after pressure change from 27 to 22 GPa

Fig. 2. Typical time dependence of resistance for ammonium chloride after pressure change from 34 to 32 GPa (*a*) and pressure dependence of relaxation time (*b*). The shaded region – states of resistance higher than 10 M Ω . Symbols stand for results obtained for different samples

Fig. 3. Correlation of time for the formation of conducting state and ionic radius of cation in the sample